

Premier principe de la thermodynamique

Résumé

Cette fiche concerne la **thermodynamique dite macroscopique**. L'état du système étudié est caractérisé par un certain nombre de paramètres tel que pression, température, volume, masse volumique... La thermodynamique microscopique ou statistique où on s'intéresse aux mouvements des différentes molécules du système n'est pas étudiée ici.

Cette fiche se limite à l'étude des systèmes n'échangeant pas de matière avec le milieu extérieur, c'est à dire à l'étude des **systèmes fermés**.

La fiche se termine par un exercice d'illustration des notions présentées.

1 Objectif :

Il s'agit de généraliser le théorème de l'énergie cinétique appliqué à un système fermé. Je rappelle ce théorème : la variation d'énergie cinétique entre un instant initial (indice 1) et un instant final (indice 2) est égal au travail de toutes les forces appliquées au système.

$$\Delta E_c = E_{c2} - E_{c1} = W \quad (1)$$

Il s'agit ici de généraliser ce théorème en prenant en compte deux termes supplémentaires.

1° : on tient compte dorénavant des **transferts thermiques**, c'est à dire des quantités de chaleurs reçues.

2° : on tient compte aussi de l'**énergie interne**, notée U, du système. *Cette énergie interne est une somme de deux termes :*

* **l'énergie cinétique d'agitation thermique**; il s'agit de la somme des énergies cinétiques des différentes particules constituant le système étudié, les vitesses étant les vitesses mesurées dans le repère barycentrique du système. Il est important de bien distinguer cette énergie cinétique liée au mouvement désordonné des particules à l'énergie cinétique macroscopique E_c qui s'intéresse au mouvement d'ensemble des particules par rapport au repère d'étude. Exemple : un fluide qui s'écoule dans une canalisation possède une certaine vitesse par rapport à la canalisation : il possède à la fois une énergie cinétique E_c due à l'écoulement et une énergie cinétique d'agitation thermique prise en compte dans la valeur de l'énergie interne U.

* **l'énergie potentielle d'interaction** entre les différentes particules du système. Elle est essentiellement d'origine électrique (forces de Van der Waals par exemple).

La généralisation du théorème de l'énergie cinétique s'écrit donc finalement :

$$\boxed{\Delta E_c + \Delta U = W + Q} \quad (2)$$

Remarque n° 1 : Cette relation est algébrique ; si une quantité (W ou Q) est effectivement reçue par le système, soit fournie par le milieu extérieur, elle est comptée positivement ; si une quantité (W ou Q) est cédée par le système au milieu extérieur, elle est comptée négativement.

Remarque n° 2 : puisque cette étude se limite aux systèmes fermés, la variation d'énergie cinétique macroscopique est le plus souvent négligeable ou nulle. Dans ces conditions, la relation précédente se simplifie :

$$\boxed{\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q} \quad (3)$$

C'est sous cette forme que sera dorénavant utilisée la relation exprimant la variation d'énergie interne.

2 Énoncé du premier principe de la thermodynamique

Remarque préliminaire : il s'agit d'un **principe** ou postulat, c'est à dire d'une affirmation qui ne se démontre pas mais qui tire sa légitimité de ses conséquences expérimentales. Tant qu'aucun fait expérimental n'est en contradiction avec ce principe, il est considéré comme exact.

Énoncé : l'énergie interne U d'un système fermé est une **fonction d'état** extensive.

Cela revient à postuler que l'énergie interne peut simplement s'exprimer en fonction de paramètres d'état simples, comme la masse m, la température T, le volume V et la pression P.

Conséquence : La variation d'énergie interne entre un état initial 1 et un état final 2 ne dépend que des paramètres d'état caractérisant l'état 1 et des paramètres d'état caractérisant l'état 2. Cette variation ne dépend pas de la manière dont s'est opéré la transformation. Cela est très important du point de vue pratique : imaginons une transformation **réelle** difficile à modéliser. Il est possible de contourner la difficulté en calculant la variation réelle d'énergie interne en

imaginant un protocole expérimental **fictif** simple : si ce protocole fictif permet bien de passer de l'état réel 1 à l'état réel 2, la variation d'énergie interne calculée par ce protocole fictif fournit la valeur réelle de la variation d'énergie interne.

Il s'agit d'une fonction d'état **extensive** : lorsqu'un système est constitué de plusieurs sous-systèmes, l'énergie interne du système est la somme des énergies internes des sous-systèmes.

Attention : il résulte de la formule (3) que la valeur de $(W+Q)$ ne dépend pas du chemin suivi pour aller de l'état 1 à l'état 2 mais W d'une part, Q d'autre part, dépendent du chemin suivi. Nous reviendrons sur ce point sous forme d'exercice.

Cas limite d'une évolution élémentaire : La **variation élémentaire** d'énergie interne entre deux instants très proches de dates t et $(t+dt)$ est assimilable à une différentielle notée dU . L'adaptation de la formule (3) à une telle évolution montre que cette variation est égale à une somme de deux **quantités élémentaires** : la quantité élémentaire de travail, notée δW et la quantité élémentaire de chaleur (transfert thermique) notée δQ . D'où l'expression de la variation élémentaire d'énergie interne :

$$\boxed{dU = \delta W + \delta Q} \quad (4)$$

Une grandeur physique (paramètre d'état, fonction d'état, quantité de chaleur ou de travail) est une **grandeur extensive** si elle est proportionnelle à la quantité de matière du système. Exemples de grandeurs extensives : la masse, le volume, l'énergie interne, une quantité de chaleur ou de travail. Une grandeur indépendante de la quantité de matière est une **grandeur intensive**. C'est un paramètre caractéristique du point où il est mesuré. Exemples : température, pression, masse volumique...

TRÈS IMPORTANT : Il est fondamental de bien respecter les conventions sur les notations :

Le symbole « Δ » devant le symbole d'une fonction d'état désigne une variation finie.

Le symbole « d » devant le symbole d'une fonction d'état désigne une variation élémentaire assimilable mathématiquement à une différentielle.

Le symbole « δ » devant le symbole d'une quantité désigne une quantité élémentaire.

3 Expression du travail des forces exercées sur le système

3.1 Expression du travail élémentaire

En thermodynamique, le système est presque toujours un fluide, très souvent un gaz. Le travail W reçu par le fluide est alors le travail des forces de pression exercées par les parois sur le fluide.

Remarque préliminaire : si le fluide est enfermé dans une **enceinte indéformable**, les parois restent fixes, les forces de pression ne travaillent pas ; $\mathbf{W}=0$.

Dans le cas plus général, on imagine un **gaz** enfermé dans un cylindre dont la section droite est d'aire S . On note x l'abscisse de la paroi du piston en contact avec le gaz. Soit $\vec{F} = F \cdot \vec{u}_x$ la force exercée par le piston sur le gaz. Soit $d\vec{l} = dx \cdot \vec{u}_x$ un déplacement élémentaire du piston. Le travail de la force a pour expression :

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{l} = F \cdot dx \quad (5)$$

Habituellement, on appelle **pression extérieure** P_{ext} le rapport (F/S) . Ce qui conduit à :

$$\delta W = P_{\text{ext}} \cdot S \cdot dx \quad (6)$$

Dans le cas de la figure, on peut remarquer que le produit $(S \cdot dx)$ représente la diminution de volume du gaz, soit l'opposé de sa variation dV . D'où l'expression classique du travail élémentaire :

$$\boxed{\delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV} \quad (7)$$

Cette formule est algébrique et valide quel que soit le sens de déplacement du piston. Imaginons que le piston se déplace vers la gauche. Le travail serait alors négatif puisque vecteur force et vecteur déplacement seraient de sens opposés. Cela correspondrait à une augmentation de volume : $dV > 0$ donc : $\delta W < 0$.

Attention : la pression extérieure est le rapport (F/S) ; il ne s'agit pas nécessairement de la pression ambiante existant à l'extérieur du cylindre ; cette dernière étant en général la pression atmosphérique P_{atm} .

Dans toutes la suite de ce document, nous supposons que seules les forces de pression sont susceptibles de travailler.

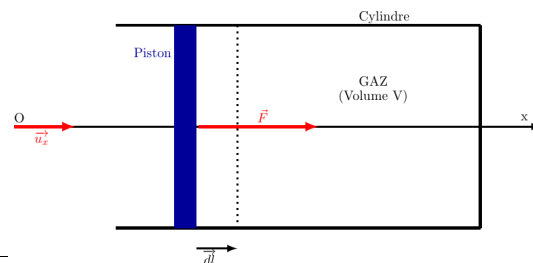


FIGURE 1 –

3.2 Expression du travail

Dans le cas général, il faut intégrer l'expression précédente :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \cdot dV \quad (8)$$

L'expression n'est pas nécessairement simple si la force exercée par le piston varie au cours de son déplacement.

3.3 Cas particulier : $P_{ext} = \text{constante}$

L'expression du travail devient simple :

$$W = -P_{ext} \cdot (V_2 - V_1) = -P_{ext} \cdot \Delta V \quad (9)$$

Ce cas particulier est, en pratique, **extrêmement fréquent** ; il concerne les gaz enfermés dans un cylindre avec un piston mobile sans frottement de masse négligeable. Alors : $P_{ext} = P_{atm}$ et la pression atmosphérique peut être considérée comme fixe pendant la durée de la transformation. Il concerne aussi les liquides et les solides laissés à l'air libre ou enfermés dans des récipients non étanches. En absence d'évaporation, le système peut être considéré comme fermé et là encore : $P_{ext} = P_{atm}$. Cette situation concerne par exemples les évolutions dans les calorimètres usuels et un grand nombre de transformations chimiques.

3.4 Cas particulier d'une transformation quasi statique

Cette approximation est très souvent utilisée en mécanique, lorsqu'il s'agit d'étudier des systèmes complexes évoluant à vitesses et accélérations faibles. On considère les produits (masses x accélérations) suffisamment faibles pour qu'à chaque instant, on puisse appliquer les lois de la statique, plus simples que les lois de la dynamique. De même en thermodynamique, une transformation peut être qualifiée de quasi statique s'il est possible, en bonne approximation, de la décrire comme **une suite continue d'états extrêmement proches d'états d'équilibre**.

Chaque état doit être considéré comme **un état d'équilibre interne**. Cela signifie que, à un instant donné, le système peut être caractérisé par un volume donné, une pression donnée (**la même en tout point du système**) et une température donnée (**la même en tout point du système**), ces paramètres d'état étant reliés entre eux par une équation d'état ($PV = n.R.T$ pour un gaz parfait par exemple).

Suivant le contexte expérimental, le système doit aussi être, en bonne approximation, **en équilibre avec le milieu extérieur**. Je prends deux exemples.

Exemple 1 : gaz à la température initiale T_1 enfermé dans un récipient aux parois diathermanes (perméables à la chaleur) entouré d'un milieu extérieur à la température T_{ext} . Pour qu'un échange thermique soit possible entre le système et le milieu extérieur, un écart de température doit exister mais celui-ci doit être extrêmement petit de façon que le transfert thermique soit très lent. Sinon, au cours de l'échange, le gaz au voisinage des parois n'est pas à la même température que le gaz éloigné des parois ; il n'est pas possible de considérer le gaz homogène à une température T et une pression P données. **Le transfert thermique quasi statique doit donc être très lent avec $T_{ext} \approx T$.**

Remarque : en cas de système thermiquement isolé de l'extérieur par des parois **athermanes**, la transformation est **adiabatique** ($Q=0$). La contrainte $T_{ext} \approx T$ disparaît. L'évolution doit cependant toujours s'effectuer très lentement pour que la température puisse être considérée comme la même à un instant donné en tout point du système.

Exemple 2 : On reprend comme système le gaz enfermé dans le cylindre du §3.1 mais le cylindre est maintenant vertical, l'axe (O,x) étant orienté vers le bas. Comment réaliser une compression quasi statique à partir d'un état initial de pression P_1 ? Supposons que l'on pose sur le piston une surcharge importante de façon à augmenter brutalement P_{ext} ? Le principe des actions réciproque (principe de l'action et de la réaction comme on dit encore) affirme : $\vec{F}_{piston \rightarrow gaz} = -\vec{F}_{gaz \rightarrow piston}$. Cela impose une pression du gaz égale à P_{ext} au contact avec le piston mais cela ne dit rien sur la pression en tout point du gaz à l'intérieur du cylindre. L'étude rigoureuse est complexe et fait intervenir la propagation des ondes dans les gaz. On peut ici se contenter d'affirmer que la compression est beaucoup trop rapide pour que la pression du gaz soit, à un instant donné, la même en tout point du gaz. **La compression rapide n'est donc pas quasi statique**. On peut rendre la transformation quasi statique en rajoutant la surcharge très progressivement sous forme de petites masselottes ajoutées les unes après les autres en laissant le temps au gaz, entre chaque ajout, de devenir homogène et au piston de s'immobiliser. On pourra dans ces conditions affirmer que, au cours de l'évolution : $P_{ext} \approx P$. Là encore, **la transformation quasi statique doit être très lente**.

Important : lors d'une transformation quasi statique, le travail des forces de pression peut s'écrire :

$$\delta W = -P \cdot dV \quad ; \quad W = - \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV \quad (10)$$

4 Une autre fonction d'état : l'enthalpie H

4.1 Définition

Remarque préliminaire : U étant une fonction d'état, on peut définir une autre fonction d'état en ajoutant ou retranchant à U une expression ne faisant intervenir que des paramètres d'état sous réserve que cette expression ait la même dimension que U : celle d'une énergie. C'est le cas du produit P.V. On définit la fonction d'état enthalpie du système fermé de la façon suivante :

$$\boxed{H = U + P.V} \quad (11)$$

4.2 Applications aux transformations monobares

Une transformation monobare a les deux propriétés suivantes :

1° : La pression P_{ext} reste fixe au cours de la transformation ;

2° : l'état initial et l'état final sont deux états d'équilibre mécanique.

Pour résumer :

$$P_1 = P_2 = P_{ext} \text{ avec } P_{ext} \text{ fixe au cours de la transformation.}$$

Dans ces conditions :

$$\Delta H = U_2 - U_1 + P_2.V_2 - P_1.V_1 = \Delta U - P_{ext}.\Delta V$$

En tenant compte des relations (3) et (9) :

$$\Delta H = Q + W - P_{ext}.\Delta V = Q + P_{ext}.\Delta V - P_{ext}.\Delta V$$

Donc, **pour une transformation monobare**, quasi statique ou non :

$$\boxed{Q = \Delta H} \quad (12)$$

Cette relation est particulièrement importante dans la pratique puisque **les transformations monobares sont très fréquentes en pratique**. Il suffit de reprendre les conditions du paragraphe 3.3 avec comme état initial et comme état final deux états d'équilibre mécaniques. Pour ces transformations, il est possible de calculer Q comme une variation de fonction d'état. Lorsque la transformation est délicate à modéliser, **il est possible d'imaginer une succession d'étapes fictives simples qui vont de l'état initial réel à l'état final réel**. C'est, par exemple, ce que l'on fait pour étudier la fonte d'un glaçon dans un calorimètre sous pression atmosphérique fixe. On calcule la quantité de chaleur Q comme une somme de quantités de chaleurs correspondant à une succession de transformations simples : échauffement du glaçon jusqu'à 0°C ; fusion du glaçon à température fixe : 0°C ; échauffement de la glace fondue jusqu'à la température finale. **Ce raisonnement serait faux si Q ne correspondait pas à une variation de fonction d'état.**

Remarque 1 : le résultat (12) est aussi valide pour une transformation isobare quasi statique. Pour le montrer, je détermine la différentielle de H définie par (11) :

$$dH = dU + P.dV + V.dP = \delta Q + \delta W + P.dV + V.dP$$

L'évolution étant quasi statique, la relation (10) conduit à :

$$\boxed{dH = \delta Q + V.dP} \quad (13)$$

Cas particulier de **l'évolution isobare** :

$$\boxed{dH = \delta Q \quad ; \quad \Delta H = Q} \quad (14)$$

Remarque 2 : il existe encore une autre situation où un transfert thermique peut s'évaluer comme une variation de fonction d'état ; il s'agit de la transformation isochore. De façon évidente, la relation (7) conduit à :

$$W = 0 \quad \text{si} : \quad V = \text{constante}$$

soit, pour une **évolution isochore** :

$$\boxed{dU = \delta Q \quad ; \quad \Delta U = Q} \quad (15)$$

5 Capacités thermiques

5.1 Généralités

Les mesures de calorimétrie, réalisées sur de faibles intervalles de températures, montrent que le transfert thermique reçu Q par un corps pur est proportionnel à la variation de température ΔT , à la quantité de matière du système. Il dépend aussi de la nature du corps pur. On obtient ainsi, pour une quantité n de matière, une expression de la forme générale :

$$Q = n.C_m.\Delta T \quad (16)$$

avec C_m : capacité thermique (ou calorifique) molaire, propriété caractéristique du corps pur concerné. Il est aussi possible de définir une capacité thermique massique c telle que :

$$Q = m.c.\Delta T \quad (17)$$

Il en résulte : $m.c = n.C_m$, soit : $C_m = M.c$ où M désigne la masse molaire du corps pur.

On définit également la **capacité thermique** du système :

$$C = m.c = n.C_m \quad (18)$$

Cette première approche mérite d'être affinée pour deux raisons :

* L'étude sur des intervalles de température importants montre qu'il faut en réalité considérer la capacité thermique comme une fonction de la température ;

* Le transfert thermique dépend de la manière dont il est réalisé : il faut distinguer les transferts isochores des transferts isobares. Il faut donc une définition plus rigoureuses des capacités thermiques.

5.2 Définitions des capacités thermiques

5.2.1 Capacité thermique isobare C_p

Compte tenu de la relation (15), pour un transfert thermique isobare élémentaire :

$$\delta Q = dH = C_p.dT \quad (19)$$

D'où une expression générale de la capacité thermique isobare :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (20)$$

Remarque : le P en indice indique que le calcul de dérivée partielle s'effectue à P fixe et non à V fixe. Cette précision est utile dans la mesure où l'état du système est décrit par trois paramètres d'état : P , V et T .

5.2.2 Capacité thermique isochore C_v

Compte tenu de la relation (16), pour un transfert thermique isochore élémentaire :

$$\delta Q = dU = C_v.dT \quad (21)$$

D'où une expression générale de la capacité thermique isochore :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (22)$$

Remarque : le V en indice indique que le calcul de dérivée s'effectue à V fixe.

5.2.3 Cas particulier des gaz parfait

Un gaz parfait : cela n'existe pas dans la réalité. Il s'agit juste d'un modèle simplifié de la réalité qui tient compte de l'énergie cinétique d'agitation thermique mais néglige l'influence des forces d'interactions entre les molécules. Cependant, **ce modèle constitue une approximation d'autant meilleure que la pression est faible et les conditions de température et de pression éloignées des conditions de liquéfaction du gaz**. Pour les gaz monoatomiques et les gaz diatomiques contenus dans l'air, l'approximation du gaz parfait est acceptable aux températures pas trop faibles (supérieures à 150K environ) et pour des pressions ne dépassant pas dix fois la pression atmosphérique (pressions inférieures à 1MPa environ). Du point de vue macroscopique, **un gaz parfait possède deux propriétés** :

1° : À l'équilibre, **il vérifie l'équation d'état : $P.V=n.R.T$** ;

2° : il vérifie la première loi de Joule : **son énergie interne ne dépend que de T et est une fonction affine de T** .

Remarque : si un gaz parfait vérifie la première loi de Joule, il vérifie aussi la seconde loi de Joule : **son enthalpie ne dépend que de T**. En effet, pour un gaz parfait :

$$\boxed{H = U + P.V = U + n.R.T} \quad (23)$$

Les lois de Joule permettent de fournir des définitions simplifiées des capacités thermiques pour les gaz idéaux :

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad ; \quad C_v = \frac{dU}{dT}$$

Écrire que U est une fonction affine de T revient à : $U = A.T + B$ où A et B sont deux constantes. Par identification :

$$C_v = \frac{dU}{dT} = A = \text{constante.}$$

Les capacités thermiques isochores, et donc aussi les capacités thermiques molaires et massiques isochores des gaz parfaits sont donc considérées comme des constantes.

En tenant compte de (23) :

$$C_p = \frac{d(U + n.R.T)}{dT} = C_v + n.R \quad (24)$$

Ce résultat est connu sous le nom de **relation de Mayer**. Cette relation peut s'appliquer aux capacités thermiques molaires en divisant tous les termes par n :

$$\boxed{C_{pm} - C_{vm} = R} \quad (25)$$

La relation de Mayer impose donc aussi une capacité thermique molaire isobare constante puisque C_{vm} est une constante.

Il est fréquent de faire intervenir le coefficient de Laplace :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_{pm}}{C_{vm}} = \frac{c_p}{c_v} \quad (26)$$

De la relation de Mayer, on peut déduire les expressions des capacités thermiques en fonction de R et du coefficient de Laplace. La relation (25) devient :

$$\gamma.C_{vm} - C_{vm} = R$$

D'où les expressions des capacités thermiques molaires d'un gaz parfait :

$$\boxed{C_{vm} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad ; \quad C_{pm} = \frac{\gamma.R}{\gamma - 1}} \quad (27)$$

Le coefficient de Laplace est donc une constante pour un gaz parfait. La thermodynamique statistique fournit les valeurs du coefficient de Laplace pour les gaz parfaits monoatomiques (gaz rares) et les gaz parfaits diatomiques :

$$\boxed{\text{Gaz parfait monoatomique : } \gamma = \frac{5}{3} \quad ; \quad \text{Gaz parfait diatomique : } \gamma = \frac{7}{5}} \quad (28)$$

On en déduit des expressions simples de U et de H pour ces gaz qui bien sûr sont conformes aux lois de Joule :

$$\text{Gaz parfait monoatomique : } U = \frac{3}{2}n.R.T + \text{constante} \quad ; \quad H = \frac{5}{2}n.R.T + \text{constante}$$

$$\text{Gaz parfait diatomique : } U = \frac{5}{2}n.R.T + \text{constante} \quad ; \quad H = \frac{7}{2}n.R.T + \text{constante}$$

Les constantes peuvent être choisies arbitrairement puisque seules les variations d'énergie interne et d'enthalpie ont un sens physique.

5.2.4 Cas particulier des gaz idéaux

Le gaz idéal, appelé aussi parfois « gaz semi parfait », reprend les deux propriétés du gaz parfait :

1° : À l'équilibre, **il vérifie l'équation d'état : $P.V = n.R.T$** ;

2° : il vérifie la première loi de Joule : **son énergie interne ne dépend que de T**.

mais C_{vm} n'est plus considérée comme une constante mais comme une fonction de la température.

$$\boxed{C_{vm} = f(T)} \quad (29)$$

La relation de Mayer impose donc aussi une capacité thermique molaire isobare fonction aussi de la température :

$$C_{pm} = R + C_{vm} = R + f(T) \quad (30)$$

Contrairement au gaz parfait, le gaz idéal possède un coefficient de Laplace γ qui dépend de T.

Cette notion de gaz idéal constitue un très bon modèle pour les gaz réels sur une très large plage de température, sous réserve cependant d'être éloigné de conditions de saturation et de travailler avec une pression ne dépassant pas le mégapascal environ. Il suffit de faire des mesures de C_{pm} ou de C_{vm} puis d'utiliser un programme de régression polynomiale pour obtenir $f(T)$.

Je prends l'exemple du diazote. L'assimiler à un gaz parfait diatomique conduit à poser : $C_{pm} = 3,5.R$. Les tables fournissent, sous une pression de 0,1MPa, entre 200K et 1000K :

$$C_{pm} = R \cdot (3,626 - 1,878 \cdot 10^{-3} \cdot T + 7,055 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 6,764 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + 2,156 \cdot 10^{-12} \cdot T^4)$$

L'écart relatif par rapport au gaz parfait est négligeable aux températures ambiantes mais atteint 10% environ vers 1000K.

5.2.5 Cas des solides et des liquides

Les propriétés thermodynamiques des liquides et des solides dépendent très peu de la pression sauf dans des cas non étudiés ici où les variations de pressions sont très importantes. Dans le cadre de cette étude, nous négligerons cette influence, ce qui nous conduit à ne pas faire la différence entre capacité thermique isobare et capacité thermique isochore. Nous noterons simplement C la capacité thermique d'un solide ou d'un liquide. Cela revient à conserver les notations de l'étude préliminaire du §5.1.

6 Transformation quasi statique et adiabatique d'un gaz parfait : loi de Laplace

Il est important de noter d'emblée les quatre conditions nécessaires à la validité de cette loi :

1° : seules les forces de pression sont susceptibles de travailler ;

2° : évolution quasi statique ;

3° : gaz assimilé à un gaz parfait ;

4° : évolution adiabatique : aucun transfert thermique n'intervient lors de l'évolution, ce qui suppose les parois du cylindre et du piston athermanes, c'est à dire suffisamment bien isolées thermiquement du milieu extérieur.

Bien sûr : ces conditions ne peuvent dans la réalité être obtenues que de façon approchée.

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Première loi de Joule en tenant compte de (28) : $dU = n \cdot C_{vm} \cdot dT = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot dT$

Transformation adiabatique : $\delta Q = 0$

Transformation quasi statique : $\delta W = -P \cdot dV = -n \cdot R \cdot T \cdot \frac{dV}{V}$

Ce qui conduit à :

$$\frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \cdot dT = -n \cdot R \cdot T \cdot \frac{dV}{V} \quad \text{soit :} \quad \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \cdot \frac{dV}{V} = 0$$

En intégrant, on obtient :

$$\ln(T) + (\gamma - 1) \cdot \ln(V) = \text{constante}$$

Soit encore :

$$\boxed{T \cdot V^{(\gamma-1)} = \text{constante}} \quad (31)$$

La transformation étant quasi statique, l'équation d'état des gaz parfaits est vérifiée pour chaque état intermédiaire. Il est donc possible de remplacer dans (29) T par son expression déduite de l'équation d'état :

$\frac{P \cdot V}{n \cdot R} \cdot V^{(\gamma-1)} = \frac{P \cdot V^\gamma}{n \cdot R} = \text{constante}$; d'où une autre expression de la loi de Laplace, équivalente mais plus simple à retenir :

$$\boxed{P \cdot V^\gamma = \text{constante}} \quad (32)$$

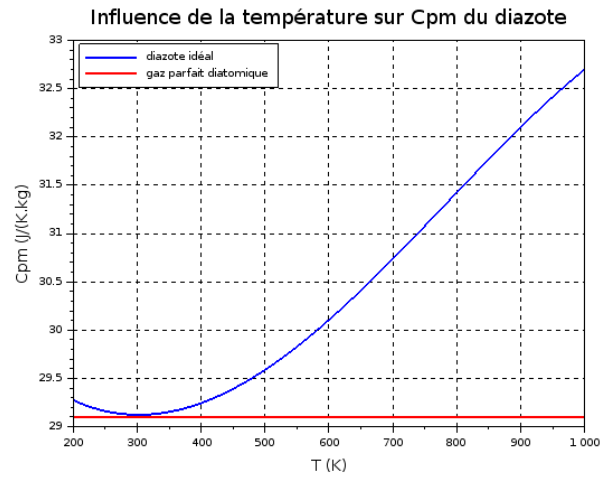


FIGURE 2 –

tables fournissent, sous une pression de 0,1MPa, entre 200K et 1000K :

Il est aussi possible de remplacer dans (30) V par son expression déduite de l'équation d'état :
 $P \cdot \left(\frac{n \cdot R \cdot T}{P}\right)^\gamma = (n \cdot R)^\gamma \cdot \frac{T^\gamma}{P^{(\gamma-1)}} = \text{constante}$; d'où une troisième expression de la loi de Laplace. Bien sûr, dans les trois expressions, les constantes sont différentes!

$$T = K \cdot P^{\left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)} \quad (33)$$

avec K : constante.

7 Exercice d'illustration

7.1 Énoncé

On dispose de $n=0,500\text{mol}$ d'un gaz parfait diatomique ($\gamma = \frac{7}{5}$) dans un état initial 1 caractérisé par un volume $V_1 = 10,0L$ sous la pression $P_1 = 0,100\text{MPa}$. On se propose de l'amener à un état final 3 par deux chemins différents **quasi statiques** représentés ci-contre dans le diagramme de Clapeyron $P=f(V)$:

Premier chemin en deux étapes (en bleu dans le diagramme) :

- passage de l'état 1 à un état intermédiaire 2 par une compression adiabatique avec $P_2=0,500\text{MPa}$.
- passage de l'état 2 à l'état final 3 par un échauffement isobare qui conduit à un volume $V_3=2V_2$.

Second chemin en trois étapes (en rouge dans le diagramme) :

- passage de l'état 1 à un état 5 par un échauffement isobare jusqu'à un volume $V_5 = 2V_1$.
- passage de l'état 5 à un état 4 par une compression isochore jusqu'à une pression P_4 .
- passage de l'état 4 à l'état final 3 par une compression isotherme.

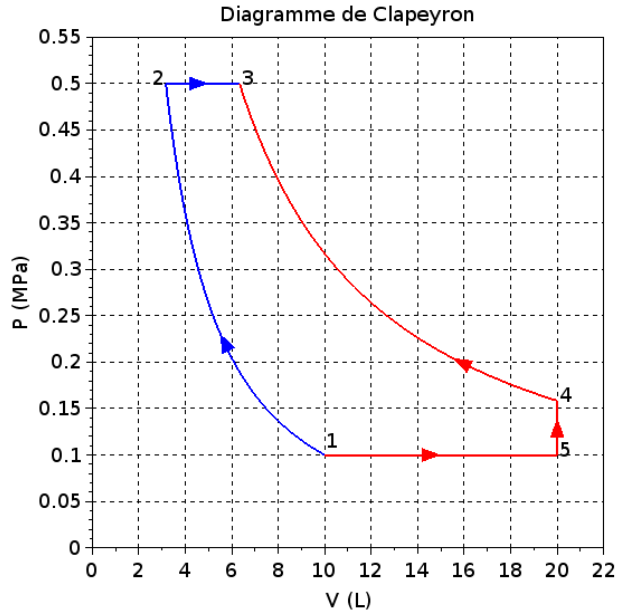


FIGURE 3 –

- 1° : Déterminer, pour chacun des cinq états, les paramètres d'état manquants : P , T , V .
- 2° : Pour chacune des transformations, déterminer le transfert thermique reçu par le gaz (Q) et le travail reçu (W).
- 3° : En déduire Q_B et W_B : transfert thermique et travail pour aller de l'état initial 1 à l'état final 3 par le premier chemin.
- 4° : En déduire Q_R et W_R : transfert thermique et travail pour aller de l'état initial 1 à l'état final 3 par le second chemin.
- 5° : Expliquer en quoi ces résultats illustrent le contenu de cette fiche.

7.2 Corrigé

1° : L'état 1 vérifie l'équation d'état des gaz parfaits : $T_1 = \frac{P_1 \cdot V_1}{n \cdot R}$
 Application numérique :

$$T_1 = \frac{10^5 \cdot 10^{-2}}{0,5 \cdot 8,314} = 241K$$

La loi de Laplace s'applique à l'évolution 1-2 : $P_1 \cdot V_1^\gamma = P_2 \cdot V_2^\gamma$; $V_2 = V_1 \cdot \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$
 Application numérique :

$$V_2 = 10 \cdot \left(\frac{0,1}{0,5}\right)^{\frac{5}{7}} = 3,17L$$

Cet état 2 vérifie aussi l'équation d'état des gaz parfaits : $T_2 = \frac{P_2 \cdot V_2}{n \cdot R} = \frac{5 \cdot 10^5 \cdot 3,17 \cdot 10^{-3}}{0,5 \cdot 8,314} = 381K$
 L'état 3 vérifie aussi l'équation d'état des gaz parfaits avec : $P_3 = P_2$ et $V_3 = 2V_2 = 6,34L$

$T_3 = \frac{P_3 \cdot V_3}{n \cdot R} = T_2 \cdot \frac{P_3 \cdot V_3}{P_2 \cdot V_2} = T_2 \cdot \frac{V_3}{V_2}$; application numérique :

$$T_3 = 381,2 = 762K$$

Raisonnement analogue pour T_5 puisque la transformation 1-5 est isobare comme la transformation 2-3 :
 $T_5 = \frac{P_5 \cdot V_5}{n \cdot R} = T_2 \cdot \frac{P_5 \cdot V_5}{P_1 \cdot V_1} = T_2 \cdot \frac{V_5}{V_2}$; application numérique :

$$T_5 = 2 \cdot T_1 = 481K$$

Concernant l'état 4 : on sait : $V_4 = V_5 = 20L$ et on sait que l'évolution 4-3 est isotherme. Cela conduit à :
 $T_4 = T_3 = 762K$ et : $P_4 \cdot V_4 = P_3 \cdot V_3$ soit : $P_4 = \frac{P_3 \cdot V_3}{V_4}$
 Application numérique :

$$P_4 = \frac{0,56,34}{20} = 0,158MPa$$

Tous ces paramètres d'états peuvent être rassemblés dans un tableau :

États	1	2	3	4	5
P (MPa)	0,100	0,500	0,500	0,158	0,100
V (L)	10,0	3,17	6,34	20,0	20,0
T (K)	241	381	762	762	481

2° La transformation 1-2 est adiabatique : $Q_{12} = 0$

Pour W_{12} , il est possible d'intégrer l'expression du travail (10) en tenant compte de la loi de Laplace. Il est beaucoup plus rapide d'utiliser la relation (3) couplée avec la première loi de Joule.

$$U_2 - U_1 = W_{12} + Q_{12} = n \cdot C_{vm} \cdot (T_2 - T_1) = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R \cdot (T_2 - T_1)$$

Application numérique :

$$W_{12} = 2,5 \cdot 0,58,314 \cdot (381 - 241) = 1,46 \cdot 10^3 J$$

La transformation 2-3 est isobare ; le travail se calcule aisément :

$$W_{23} = - \int_{V_2}^{V_3} P \cdot dV = -P_2 \cdot (V_3 - V_2)$$

Application numérique :

$$W_{23} = -10^5 \cdot (6,34 \cdot 10^{-3} - 3,17 \cdot 10^{-3}) = -1,58 \cdot 10^3 J$$

Concernant Q_{23} , le plus rapide consiste à utiliser la relation (14) et la seconde loi de Joule :

$$Q_{23} = H_3 - H_2 = \frac{7}{2} \cdot n \cdot R \cdot (T_3 - T_2)$$

Application numérique :

$$Q_{23} = 3,5 \cdot 0,58,314 \cdot (762 - 381) = 5,54 \cdot 10^3 J$$

La transformation 1-5 est isobare comme la transformation 2-3. Le raisonnement est le même.

$$W_{15} = -P_1 \cdot (V_5 - V_1) \quad ; \quad W_{15} = -10^5 \cdot (2 \cdot 10^{-2} - 10^{-2}) = -1,00 \cdot 10^3 J$$

$$Q_{15} = H_5 - H_1 = \frac{7}{2} \cdot n \cdot R \cdot (T_5 - T_1) \quad ; \quad Q_{15} = 3,5 \cdot 0,58,314 \cdot (481 - 241) = 3,50 \cdot 10^3 J$$

La transformation 5-4 est isochore. De façon immédiate : $W_{54} = 0$

Il en résulte :

$$Q_{54} = U_4 - U_5 = n \cdot C_{vm} \cdot (T_4 - T_5) = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R \cdot (T_4 - T_5)$$

Application numérique :

$$Q_{54} = 2,5 \cdot 0,58,314 \cdot (762 - 481) = 2,92 \cdot 10^3 J$$

La transformation 4-3 est isotherme. Au cours de la transformation quasi statique, pour chaque état intermédiaire : $P \cdot V = n \cdot R \cdot T_4$. La relation (10) devient :

$$W_{43} = - \int_{V_4}^{V_3} P \cdot dV = -n \cdot R \cdot T_4 \cdot \int_{V_4}^{V_3} \frac{dV}{V} = -n \cdot R \cdot T_4 \cdot \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right)$$

Application numérique :

$$W_{43} = 0,58,314 \cdot 762 \cdot \ln \left(\frac{20}{6,34} \right) = 3,64 \cdot 10^3 J$$

Selon la première loi de Joule, la variation d'énergie interne est nulle lors d'une transformation isotherme.

$$Q_{43} = (U_3 - U_4) - W_{43} = -W_{43} \quad ; \quad Q_{43} = -3,64.10^3 J$$

3° Concernant le chemin bleu sur le diagramme pour aller de l'état 1 à l'état 3, nous avons :

$$Q_B = Q_{12} + Q_{23} = 5,54.10^3 J \quad ; \quad W_B = W_{12} + W_{23} = -124 J \quad ; \quad Q_B + W_B = 5,42.10^3 J$$

4° Concernant le chemin rouge sur le diagramme pour aller de l'état 1 à l'état 3 :

$$Q_R = Q_{15} + Q_{54} + Q_{43} = 2,78.10^3 J \quad ; \quad W_R = W_{15} + W_{54} + W_{43} = 2,64.10^3 J \quad ; \quad Q_R + W_R = 5,42.10^3 J$$

5° On remarque : $Q_R \neq Q_B$ et $W_R \neq W_B$: Un transfert thermique et une quantité de travail ne se calculent pas, dans le cas général, comme des variations de fonctions d'état. Leurs valeurs, entre deux états donnés dépendent de la manière dont s'est effectuée la transformation. En revanche, la somme de ces deux quantités est indépendante du chemin suivi car égale à la variation de l'énergie interne qui est une fonction d'état. On le vérifie aisément en remarquant :

$$W_R + Q_R = W_B + Q_B = U_3 - U_1 = n.C_{vm}.(T_3 - T_1)$$

Remarque : tous les résultats sont affichés avec la même précision que les données : trois chiffres significatifs. Cependant, pour éviter que des arrondis successifs ne finissent par induire une erreur significative, les résultats intermédiaires sont conservés en mémoire avec le maximum de précision autorisée par la calculatrice.

[retour à la page principale](#)