

THERMODYNAMIQUE

Lecture 2



LES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE et l'étude des corps purs

LES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE et l'étude des corps purs réels

Sommaire

I. BILAN D'ÉNERGIE entre deux états d'équilibre connus

I.1. Le premier principe de la thermodynamique	1
I.2. Application du premier principe aux gaz parfaits	4
I.3. Synthèse	8

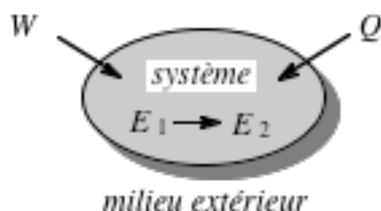
Image de couverture (filigrane) : machine de Watt (1776)

I. BILAN D'ÉNERGIE

entre deux états d'équilibre connus

I.1. Le premier principe de la thermodynamique

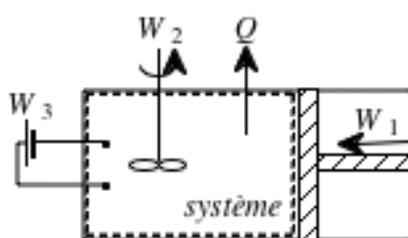
a) Énoncé du premier principe



Le premier principe de la thermodynamique généralise la notion de **conservation de l'énergie**.

Lors d'une transformation entre **deux états d'équilibre**, la variation d'énergie ΔE du système est la somme algébrique¹ des énergies thermique Q et non thermique W (les travaux des forces extérieures²) échangées par le système avec le milieu extérieur :

$$\Delta E = \Delta E_m + \Delta U = W + Q$$



$$\Delta U = W_1 + W_2 + W_3 + Q$$

- **Système au repos**

Pour un système au repos, énergie cinétique et énergie potentielle ne varient pas, on obtient donc :

$$\Delta U = W + Q$$

Pour des états d'équilibre infiniment proches, le premier principe peut s'écrire sous forme différentielle :

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

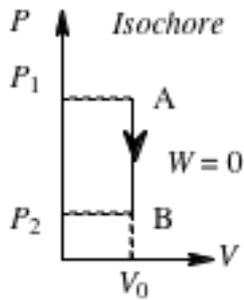
b) Énergie interne

- **Transformation isochore**

Lors d'une transformation à volume constant d'un système gazeux en vase clos, le travail de forces de pres-

¹ Travail et chaleur peuvent être des quantités de **signe** positif ou négatif.

² Forces autres que celles « dérivant d'un potentiel ». Ainsi, le travail du **poïds** du système (lié à l'énergie potentielle de gravité) n'est pas à prendre en compte dans W car il est déjà comptabilisé dans E_m .



sion est nul. Le premier principe implique donc que la chaleur échangée Q_v est égale à la **variation d'énergie interne** du système³ :

$$W = 0 \quad \text{d'où} \quad Q_v = \Delta U_v \quad \text{soit} \quad \Delta U_v = C_v \Delta T$$

Ainsi, une transformation isochore permet de mesurer expérimentalement la *variation* d'énergie interne d'un système⁴.

- **Transformation élémentaire réversible quelconque**

Pour une transformation élémentaire (réversible) quelconque passant de (P, V, T) à $(P+dP, V+dV, T+dT)$, la quantité de chaleur échangée peut s'exprimer à partir d'une transformation isochore moyennant une correction de volume :

$$\delta Q = C_v dT + l dV$$

L'énergie interne $U = U(T, V)$ s'écrit :

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (\text{premier principe})$$

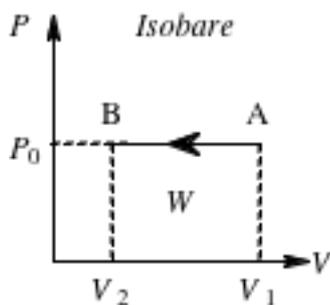
$$dU = \delta Q - P dV \quad (\text{transformation réversible})$$

$$dU = C_v dT + (l - P) dV$$

$$U = U(T, V) \quad \text{d'où}$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

c) Enthalpie



- **Transformation isobare**

Lors d'une transformation à pression constante, la quantité de chaleur échangée est égale à :

$$Q_p = \Delta U - W \quad \text{avec} \quad W = -P_0 \Delta V$$

$$Q_p = \Delta U + P_0 \Delta V = (U_2 - U_1) + P_0 (V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 + P_0 V_2) - (U_1 + P_0 V_1)$$

$$\text{Comme } P_0 = P_1 = P_2, \text{ on a : } Q_p = \Delta(U + PV)$$

On définit l'enthalpie d'un système comme :

$$H = U + PV$$

Ainsi, la quantité de chaleur échangée lors d'une transformation isobare est assimilée à une **variation d'enthalpie** :

$$Q_p = \Delta H_p \quad \text{d'où} \quad \Delta H_p = C_p \Delta T$$

L'enthalpie H , comme l'énergie interne U , est une

³ Dans ce cas (à volume constant), l'énergie interne ne dépend que de la température.

⁴ L'énergie interne s'exprime en joules (J) et n'est donc définie qu'à une constante additive près.

fonction d'état⁵ ayant la dimension d'une énergie (J). Une variation d'enthalpie tient donc compte de la variation de volume du système lorsque la température change autrement dit : *on n'a plus besoin de calculer les travaux des forces de pression dans le bilan énergétique.*

Dans le cas d'un **solide** ou d'un **liquide**, le travail des forces de pression peut souvent être négligé (états condensés peu compressibles d'où $\Delta V = 0$), alors :

$$W = 0 \quad \text{et} \quad C_v = C_p \quad \text{d'où} \quad \Delta U = \Delta H = C \Delta T$$

• **Transformation élémentaire réversible quelconque**

Pour une transformation élémentaire (réversible) quelconque passant de (P, V, T) à $(P+dP, V+dV, T+dT)$, la quantité de chaleur échangée peut s'exprimer à partir d'une transformation isobare moyennant une correction de pression :

$$\delta Q = C_p dT + h dP$$

L'enthalpie $H = H(T, P)$ s'écrit :

$$dH = d(U + PV) \quad \text{soit} \quad dH = dU + P dV + V dP$$

$$dH = \delta Q + V dP \quad (\text{transformation réversible})$$

$$dH = C_p dT + (h + V) dP$$

Les termes C_v , C_p , l et h sont appelés les **coefficients calorimétriques** du gaz. Ces coefficients ne sont pas indépendants, en effet on montre que⁶ :

$$h = -(C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \quad \text{et} \quad l = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

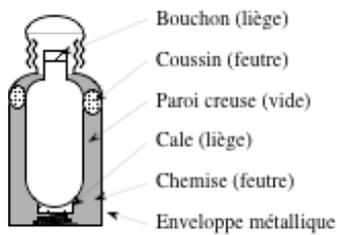
d) Transformations adiabatiques

Une transformation est dite **adiabatique** s'il n'y a **aucun transfert thermique** entre le système et le milieu extérieur (le système est *thermiquement* isolé). Dans ces conditions, le premier principe donne :

$$Q = 0 \quad \text{d'où} \quad \Delta U = W$$

⁵ U étant une fonction d'état, P et V des variables d'état alors $H = U + PV$ est une **fonction d'état**. Sa différentielle dH , pour une transformation infinitésimale, est une différentielle totale. L'enthalpie n'est pas définie uniquement pour les transformations isobares : en tant que fonction d'état H ne dépend que de l'état initial et de l'état final (et pas du type de transformation).

⁶ On montre également que les coefficients calorimétriques sont liés aux **coefficients thermoélastiques** par la relation : $C_p - C_v = T V \alpha^2 \chi_T$ (« relation de Mayer généralisée »). Les coefficients C_p (capacité thermique à pression constante), α (coefficient de dilatation isobare) et χ_T (coefficient de compressibilité isotherme) fournissent **trois coefficients thermodynamiques** indépendants du système. Les autres coefficients thermodynamiques C_v , l , h et β sont alors fonction des trois premiers.



Vase Dewar (bouteille « thermosTM »)

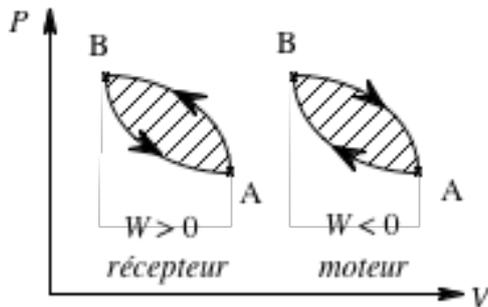
Les échanges thermiques sont souvent relativement lents comparés aux autres échanges énergétiques. En particulier, un **système calorifugé**, autrement dit séparé du milieu extérieur par des matériaux qui conduisent faiblement la chaleur⁸, réduit considérablement les échanges thermiques avec le milieu extérieur⁹.

e) Transformations cycliques

Une **évolution cyclique** se caractérise par un état final identique à l'état initial. La variation d'énergie interne est donc nulle :

$$\Delta U = U_f - U_i = 0$$

Par ailleurs, le **travail** est représenté par l'**aire du cycle** dans un diagramme $P(V)$:



— un **cycle récepteur** ($W > 0$) correspond à un cycle décrit dans le *sens trigonométrique*,

— un **cycle moteur** ($W < 0$) correspond au *sens horaire*.

La chaleur échangée par le système avec le milieu extérieur au cours d'un cycle est donc :

$$Q = -W$$

I.2. Application du premier principe aux gaz parfaits

a) Capacités thermiques des gaz parfaits

L'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépendent que de la température absolue¹⁰. Les expressions de la variation d'énergie interne à volume constant et de la variation d'enthalpie à pression constante se généralisent pour *toutes les transformations* :

$$\Delta U = C_v \Delta T \quad \text{et} \quad \Delta H = C_p \Delta T$$

⁷ Bien faire la distinction entre **transformation adiabatique** (pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur) et **transformation isotherme** (pas de variation de température du système). Une transformation adiabatique implique que la température du système varie (souvent très fortement) alors qu'une transformation isotherme n'est possible que si elle échange de la chaleur avec le milieu extérieur afin de maintenir sa température toujours constante.

⁸ Polystyrène expansé, laine de verre...

⁹ Une paroi interdisant tout échange de chaleur (adiabatique ou « **athermane** ») possède les propriétés suivantes :

- **Isolée** : pas d'échange de chaleur par conduction,
- **Étanche** : pas d'échange de matière donc pas d'échange de chaleur par convection,
- **Réfléchissante** : pas d'échange par rayonnement.

Au contraire, une paroi conduisant facilement la chaleur est qualifiée de « **diathermane** ».

Enfin, si une transformation est rapide, les transferts thermiques n'ont pas le temps de se produire et le système peut être considéré comme thermiquement isolé même si les parois ne sont pas calorifugées.

¹⁰ Ces deux propriétés remarquables sont connues sous le nom de « **lois de Joule** ». La première loi est en accord avec les mesures menées par Gay-Lussac (1806) puis par Joule (1845). La seconde loi a été mise en évidence par une expérience de détente à travers un bouchon poreux (transformation isentropique de Joule-Thomson).

En dérivant l'expression de l'enthalpie par rapport à la température, on a :

$$H = U + PV = U + nRT \quad \text{soit} \quad \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR$$

comme $dH = C_p dT$ et $dU = C_v dT$, on obtient¹¹ :

$$C_p - C_v = nR$$

De plus, en introduisant le rapport des capacités thermiques γ :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

On obtient

$$C_p = n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

On montre alors que les capacités thermiques molaires $C_{m,p}$ et $C_{m,v}$ sont des constantes qui ne dépendent que de l'atomicité du gaz :

— Pour un **gaz parfait monoatomique** (constitué d'un seul atome : He, Ar...), on a :

$$\gamma = \frac{5}{3} = 1,67$$

$$\text{soit} \quad C_{m,p} = 20,8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad \text{et} \quad C_{m,v} = 12,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

— Pour un **gaz parfait diatomique** (O_2 , N_2 , CO ...) :

$$\gamma = \frac{7}{5} = 1,40$$

$$\text{soit} \quad C_{m,p} = 29,1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad \text{et} \quad C_{m,v} = 20,8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

— Pour des gaz d'atomicité supérieure à 3, la valeur de γ est plus complexe¹².

b) Transformations réversibles d'un gaz parfait en vase clos

(système fermé)

$$C_p = m c_p = n C_{m,p}$$

$$C_v = m c_v = n C_{m,v}$$

• Transformation isobare¹³

$$dU = m c_v dT \quad \text{soit} \quad \Delta U = m c_v (T_2 - T_1)$$

$$dH = m c_p dT \quad \text{soit} \quad \Delta H = m c_p (T_2 - T_1)$$

$$\delta W = - P_0 dV \quad \text{soit} \quad W = - P_0 (V_2 - V_1)$$

$$W = - n R (T_2 - T_1)$$

$$\delta Q = dH \quad \text{soit} \quad Q = m c_p (T_2 - T_1)$$

¹¹ Cette relation liant les capacités thermiques des gaz parfaits est connue sous le nom de « **relation de Mayer** » (Robert von Mayer, physicien et médecin allemand (1814-1878)).

¹² L'énergie interne d'un gaz parfait représente l'**énergie cinétique moyenne de ses molécules**. Pour les gaz monoatomiques, il s'agit d'une énergie de translation répartie équitablement dans les trois directions de l'espace. Pour les gaz diatomiques, il s'y ajoute une énergie de rotation dans deux directions de l'espace (perpendiculaires à l'axe de symétrie de la molécule). Enfin, aux hautes températures intervient également une énergie de vibration qui élève encore l'énergie interne du gaz.

¹³ Les transformations **isobares**, où les pressions internes et externes au système restent (quasi) égales à tout moment, sont *mécaniquement* réversibles.

- **Transformation isochore**¹⁴

$$\begin{aligned} dU &= m c_v dT & \text{soit} & \quad \Delta U = m c_v (T_2 - T_1) \\ dH &= dU + V_0 dP & \text{soit} & \quad \Delta H = m c_v (T_2 - T_1) + V_0 (P_2 - P_1) \\ \delta W &= -P dV & \text{soit} & \quad W = 0 \\ \delta Q &= m c_v dT & \text{soit} & \quad Q = m c_v (T_2 - T_1) \end{aligned}$$

- **Transformation isotherme**¹⁵

$$\begin{aligned} U &= U(T) & \text{d'où} & \quad \Delta U = 0 \\ H &= H(T) & \text{d'où} & \quad \Delta H = 0 \\ W &= P_1 V_1 \ln \frac{P_2}{P_1} & W &= nRT_0 \ln \frac{V_1}{V_2} & Q &= -W \end{aligned}$$

c) Transformation adiabatique¹⁶
réversible d'un gaz parfait
en vase clos (système fermé)

- **Relations (loi) de Laplace**¹⁷

Considérons une transformation élémentaire d'un gaz parfait $(P, V, T) \rightarrow (P + dP, V + dV, T + dT)$:

$$\begin{aligned} - \text{Premier principe} &: & dU &= \delta W + \delta Q \\ - \text{Énergie interne} &: & dU &= C_v dT \\ - \text{Travail (réversible)} &: & \delta W &= -P dV \\ - \text{Transformation adiabatique} &: & \delta Q &= 0 \end{aligned}$$

On obtient : $C_v dT = -P dV$

$$- \text{Équation d'état} : \quad PV = nRT$$

$$d(PV) = d(nRT) \quad \text{soit} \quad P dV + V dP = nR dT$$

Par élimination de dT , on obtient :

$$\begin{aligned} PdV + VdP &= -nR \frac{PdV}{C_v} \\ \text{soit} \quad P \left(1 + \frac{nR}{C_v} \right) dV + VdP &= 0 \end{aligned}$$

$$- \text{Relation de Mayer} : \quad C_p - C_v = nR$$

$$\text{d'où} \quad P \left(1 + \frac{C_p - C_v}{C_v} \right) dV + VdP = 0$$

$$\text{soit} \quad C_p P dV + C_v V dP = 0$$

— En posant $\gamma = C_p/C_v$, on obtient :

$$\gamma P dV + V dP = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

¹⁴ Les transformations **isochores**, où la pression évolue mais où les forces de pression ne travaillent pas ($W = 0$), sont considérées comme *mécaniquement* réversibles.

¹⁵ Les transformations **isothermes**, où les températures internes et externes au système restent égales, sont par définition, *thermiquement* réversibles. Un système subissant *une transformation isotherme échange de la chaleur* avec le milieu extérieur. Dans une transformation isotherme, c'est la variation d'énergie interne qui est nulle et non la quantité de chaleur échangée ($Q = -W$).

¹⁶ Les transformations **adiabatiques**, sans échange de chaleur, sont également à classer dans les transformations *thermiquement* réversibles.

¹⁷ Pierre-Simon (marquis) de **Laplace**, mathématicien, physicien et astronome français (1749-1827).

Par intégration¹⁸, on a :
 $\ln P + \gamma \ln V = \ln P + \ln V^\gamma = \ln (PV^\gamma) = \text{constante}$

$$PV^\gamma = \text{constante}$$

soit $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$ ou $P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma$

- **Autres expressions** à partir de l'équation d'état :

$$P = \frac{nRT}{V} \quad \text{ou} \quad V = \frac{nRT}{P}$$

$$\text{soit} \quad P^{1-\gamma} T^\gamma = c^{\text{te}} \quad \text{ou} \quad TV^{\gamma-1} = c^{\text{te}}$$

- **Travail échangé :**

$$\delta W = -PdV = -PV^\gamma \frac{dV}{V}$$

$$\delta W = -PV^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{PV^\gamma}{\gamma-1} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma})$$

$$PV^\gamma = P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = c^{\text{te}}$$

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

Autre expression à partir de l'équation d'état :

$$P_1 V_1 = nRT_1 \quad \text{et} \quad P_2 V_2 = nRT_2$$

$$\text{soit} \quad W = \frac{nR}{\gamma-1} (T_2 - T_1)$$

- **Comparaison des pentes** isotherme / adiabatique

Une évolution isotherme suit une loi :

$$PV = c^{\text{te}} \quad \text{soit} \quad \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = 0$$

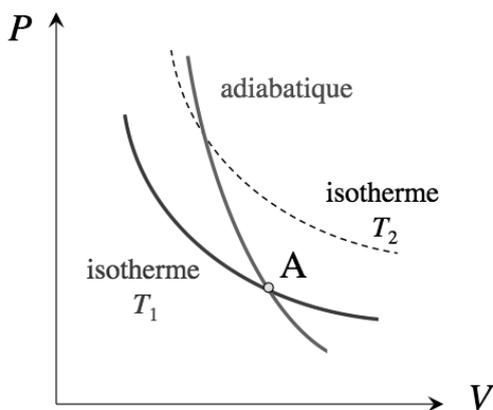
La pente de l'isotherme est : $\frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V}$

Une évolution adiabatique suit une loi :

$$PV^\gamma = c^{\text{te}} \quad \text{soit} \quad \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

La pente de l'adiabatique est : $\frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P}{V}$

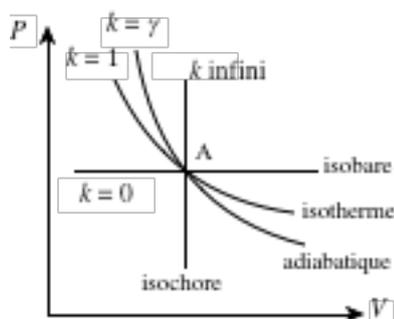
Comme $\gamma > 1$, en un point quelconque A d'un diagramme $P(V)$, la pente associée à une transformation



¹⁸ Équation différentielle à variables séparables.

adiabatique est **toujours supérieure** à celle associée à une transformation isotherme.

d) Généralisation



Cas où la quantité de chaleur échangée est proportionnelle au travail échangé¹⁹ :

$$\delta Q = \alpha \delta W \quad \text{soit} \quad dU = (\alpha+1) \delta W$$

En posant $k = (\alpha+1)(\gamma-1)$, on obtient :

$$PV^k = \text{constante}$$

On peut ainsi caractériser toute transformation en utilisant le paramètre k (k pouvant varier de 0 à l'infini).

Isobare	Isotherme	Adiabatique	Isochore
$k = 0$	$k = 1$	$k = \gamma$	$k \rightarrow \infty$
$P = c^e$	$PV = c^{ie}$	$PV^\gamma = c^{ie}$	$V = c^{ie}$

I.3. Synthèse

Transformations RÉVERSIBLES d'un GAZ PARFAIT en VASE CLOS

- **Premier principe**

Système au repos :

$$\Delta U = W + Q$$

ΔU : ne dépend pas de la transformation

W et Q dépendent de la transformation

Système isolé au repos :

$$\Delta U = 0$$

- **Capacités thermiques** massiques : $c_p = \gamma c_v$

$$m c_p = n C_{m,p} = \gamma \left(\frac{nR}{\gamma-1} \right) \quad \text{et} \quad m c_v = n C_{m,v} = \frac{nR}{\gamma-1}$$

$$\text{Masse molaire : } M = \frac{m}{n}$$

- **Transformations quelconques** d'un gaz parfait

$$dU = m c_v dT \quad \text{et} \quad dH = m c_p dT$$

$$\delta W = -P dV \quad \text{et} \quad \delta Q = dU - \delta W$$

- **Transformation cyclique** : $\Delta U = 0$

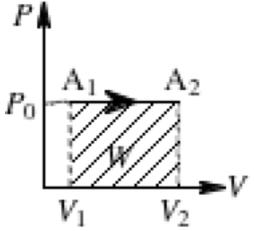
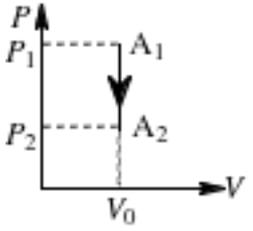
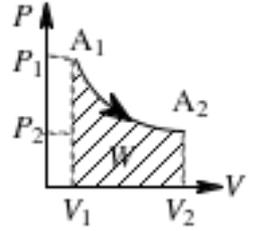
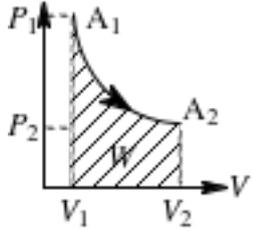
- **Transformations particulières** d'un gaz parfait :

— indice 0 (P_0, T_0, V_0) : invariant

— indice 1 (P_1, T_1, V_1) : état initial

— indice 2 (P_2, T_2, V_2) : état final

¹⁹ Approximation souvent réalisée dans les cas réels.

Isobare $P_0 = \text{constante}$	Isochore $V_0 = \text{constante}$	Isotherme $T_0 = \text{constante}$	Adiabatique réversible
 $\frac{T_1}{V_1} = \frac{T_2}{V_2}$	 $\frac{T_1}{P_1} = \frac{T_2}{P_2}$	 $P_1 V_1 = P_2 V_2$	 $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$ <p>et $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$</p>
$\Delta U = m c_v (T_2 - T_1)$ $\Delta H = m c_p (T_2 - T_1)$	$\Delta U = m c_v (T_2 - T_1)$ $\Delta H = m c_p (T_2 - T_1)$	$\Delta U = 0$ $\Delta H = 0$	$\Delta U = m c_v (T_2 - T_1)$ $\Delta H = m c_p (T_2 - T_1)$
$W = -P_0 (V_2 - V_1)$ <p>ou</p> $W = -n R (T_2 - T_1)$ $Q = \Delta H$	$W = 0$ $Q = \Delta U$	$W = P_1 V_1 \ln \frac{P_2}{P_1}$ <p>ou</p> $W = n R T_0 \ln \frac{V_1}{V_2}$ $Q = -W$	$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$ <p>ou</p> $W = \frac{n R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$ <p>ou $W = \Delta U$</p> $Q = 0$

