

Chapitre 3

Le premier principe de la Thermodynamique

3.1 Rappel de Mécanique : Energie interne d'un système

Envisageons un système Σ de N particules assimilables à des points matériels M_i de masses m_i respectivement, avec $i = 1, \dots, N$, évoluant dans un référentiel galiléen $R(O, x, y, z)$ (figure 3.1).

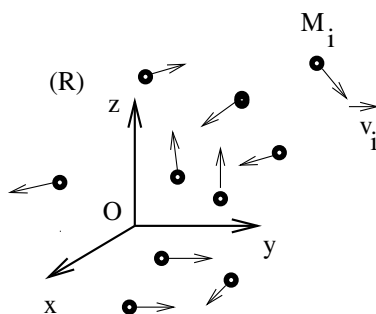


Figure 3.1

On appelle *centre de masse* ou *centre de gravité* de ce système le point G défini par

$$\sum_{i=1}^N m_i \vec{GM}_i = \vec{0} \quad (3.1)$$

Dans le référentiel d'étude R , ce point qui n'a aucune existence matérielle peut être défini par son vecteur position

$$\vec{OG} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i \vec{OM}_i \quad (3.2)$$

où $M = \sum_{i=1}^N m_i$ représente la *masse totale* du système Σ . Dans ce même référentiel, la vitesse du centre de masse est

$$\vec{V}_G = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i \quad (3.3)$$

les vecteurs \vec{v}_i étant les vecteurs vitesses respectifs des N particules dans R . On observe donc que la quantité de mouvement *totale* de Σ dans R , somme des quantités de mouvement $\vec{p}_i = m_i \vec{v}_i$

des N points matériels, peut être interprétée comme la quantité de mouvement du centre de masse auquel est affectée la masse totale du système

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i = M \vec{V}_G = \vec{P}_G \quad (3.4)$$

On appelle *référentiel du centre de masse* le référentiel C d'origine G et dont les axes gardent des orientations fixes par rapport à ceux référentiel galiléen R (on peut les choisir parallèles aux axes de R). Notons \vec{v}'_i les vecteurs vitesses respectifs des N particules dans ce référentiel C . D'après la loi de composition des vitesses, on a

$$\vec{v}_i = \vec{V}_G + \vec{v}'_i \quad (3.5)$$

Dans C , le centre de masse est au repos et la quantité de mouvement totale de Σ y est donc nulle

$$\sum_{i=1}^N m_i \vec{v}'_i = M \vec{V}_G - \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i = \vec{0} \quad (3.6)$$

L'énergie cinétique dans R de la i ème particule s'écrit

$$\frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^2 = \frac{1}{2} m_i \left(\vec{V}_G^2 + 2 \vec{V}_G \cdot \vec{v}'_i + \vec{v}'_i^2 \right)$$

Utilisant (??), on en déduit l'expression suivante de l'énergie cinétique totale de Σ

$$\sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \vec{v}_i^2 = \frac{M}{2} \vec{V}_G^2 + 2 \vec{V}_G \cdot \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}'_i + \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \vec{v}'_i^2 = \frac{M}{2} \vec{V}_G^2 + \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \vec{v}'_i^2 \quad (3.7)$$

L'interprétation de cette relation est la suivante. Le premier terme $\frac{M}{2} \vec{V}_G^2$ représente l'énergie cinétique du système Σ , considéré comme un tout, auquel est affectée la masse totale M . Il est associé au mouvement *global* de Σ . Quant au second terme $\sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \vec{v}'_i^2$, il représente un mouvement *interne* des particules à l'intérieur de Σ . L'énergie mécanique de Σ dans R s'écrit alors sous la forme

$$E = \frac{M}{2} \vec{V}_G^2 + \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \vec{v}'_i^2 + E_{p \text{ ext}} + E_{p \text{ int}} \quad (3.8)$$

où $E_{p \text{ ext}}$ est une énergie potentielle décrivant une éventuelle interaction à distance de Σ avec un système qui lui est extérieur (gravitationnelle, électrostatique, magnétique, etc), et $E_{p \text{ int}}$ est l'énergie potentielle décrivant les interactions des particules constituant Σ . Dans (??), on voit apparaître deux séries de termes. La première est

$$E_e = \frac{M}{2} \vec{V}_G^2 + E_{p \text{ ext}} \quad (3.9)$$

et caractérise un comportement global du système Σ vis-à-vis du monde qui lui est extérieur. C'est ce terme qui subsisterait seul si l'on considérait un système Σ sans structure¹. La seconde série de termes

1. Avec une expression adaptée de $E_{p \text{ ext}}$. A cet égard, on peut noter avec intérêt que pour un fluide plongé dans le champ de pesanteur terrestre, l'énergie potentielle extérieure correspondante $\sum_i mgz_i$ (les masses des particules étant les mêmes) prend la forme "globale" MgZ_G .

$$E_{\text{int}} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \overrightarrow{v'_i}^2 + E_{p \text{ int}} \quad (3.10)$$

caractérise plutôt un comportement interne du système Σ . On note d'ailleurs que si celui-ci est *isolé* (on a alors $E_{p \text{ ext}} = 0$), sa quantité de mouvement totale reste constante et la vitesse $\overrightarrow{V_G}$ de son centre de masse reste également constante. Le référentiel de son centre de masse constitue alors lui-même un référentiel galiléen. Comme l'énergie cinétique globale $\frac{M}{2} \overrightarrow{V_G}^2$ reste de ce fait constante, les seuls transferts d'énergie possibles ont lieu entre l'énergie cinétique interne $\sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \overrightarrow{v'_i}^2$ et l'énergie potentielle interne $E_{p \text{ int}}$. Pour cette raison, la grandeur

$$U = E_{\text{int}} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \overrightarrow{v'_i}^2 + E_{p \text{ int}} \quad (3.11)$$

sera qualifiée d'*énergie interne* du système Σ . Lorsque les états d'équilibre du système Σ correspondent à des états de repos global dans R ($\overrightarrow{V_G} = \overrightarrow{0}$)², c'est cette énergie interne U seule qui subit des modifications lorsqu'il interagit avec le monde extérieur³.

Le terme d'énergie potentielle dans l'énergie interne caractérise une tendance à l'établissement d'un certain *ordre* à l'intérieur de Σ , où l'énergie potentielle prendrait sa valeur minimum; le terme d'énergie cinétique interne relève quant à lui d'une agitation désordonnée, qui prend le nom d'agitation thermique lorsqu'on étudie des systèmes macroscopiques à très grand nombre de constituants.

Historiquement, la notion d'énergie interne d'un système macroscopique a été introduite par Clausius en 1850 et précisée par Kelvin en 1853.

3.2 Transferts ordonnés et désordonnés d'énergie

L'énergie mécanique d'un système isolé dans un référentiel galiléen reste constante au cours de son évolution. Cette énergie ne peut varier qu'à la suite d'une intervention du monde extérieur à ce système. Par exemple, un opérateur extérieur exerçant des forces sur les diverses parties du système est susceptible de lui fournir un travail. Comme l'opérateur contrôle parfaitement son action, il peut doser ce transfert d'énergie. Il s'agit là d'un *transfert ordonné* d'énergie. Certains mécanismes de transfert d'énergie échappent cependant à tout contrôle. A l'intérieur même d'un système isolé, toute variation de l'énergie cinétique se traduit par une variation de signe opposé de l'énergie potentielle interne. Le système étant livré à lui-même, ce transfert entre les deux types d'énergie échappe à tout contrôle du monde extérieur. On a ici un exemple de *transfert désordonné* d'énergie. Si l'on considère que le système en question représente l'Univers, on est ainsi amené à distinguer deux types de transferts d'énergie, désordonnés ou ordonnés, entre les systèmes constituant cet Univers, selon que ces transferts échappent ou non au contrôle des parties en interaction.

2. Pour un fluide de particules identiques en très grand nombre, si l'on identifie la moyenne temporelle de la vitesse d'une particule à la moyenne des vitesses de toutes les particules à un instant donné, ce qui semble raisonnable, cette moyenne s'identifie à la vitesse du centre de masse; l'état d'équilibre dit *de repos* du système sera donc celui pour lequel la vitesse (vectorielle) moyenne d'une particule est nulle. Usuellement, on considère qu'un fluide est au repos dans le référentiel d'étude lorsque le récipient qui le contient y est lui-même au repos et lorsque la vitesse moyenne de ses molécules y est nulle.

3. On admettra aussi que lors d'une transformation d'un système, la position de celui-ci dans le repère d'étude n'a pas fondamentalement changé, ce qui fait que la variation de l'énergie potentielle relative à l'interaction de ce système avec un éventuel champ extérieur peut être négligée. Pour un gaz enfermé dans un corps de pompe vertical, on peut considérer que dans les conditions usuelles des expériences, l'abaissement ou le relèvement du piston conduit à une variation de l'énergie potentielle de gravitation globale entre le gaz et la Terre qui est négligeable par rapport aux autres échanges énergétiques, tant la masse de gaz mise en jeu est faible.

Le travail exercé sur le piston d'un corps de pompe à parois diathermes enfermant un gaz et en contact avec un thermostat n'est pas la seule possibilité dont le monde extérieur dispose pour échanger de l'énergie avec ce gaz : il existe aussi des *transferts désordonnés d'énergie*, consécutifs à l'agitation thermique des molécules du gaz. Par exemple, si l'opérateur augmente légèrement la pression sur le piston, il va communiquer aux molécules proches du piston un surplus d'énergie cinétique que les molécules vont alors diffuser par collisions à tout le reste du gaz. Ensuite, en frappant les parois du corps de pompe, les molécules vont aussi transmettre de l'énergie aux atomes du matériau constituant le corps de pompe. Un transfert d'énergie va ainsi s'opérer du gaz vers le thermostat par les parois diathermes du corps de pompe et ce, de telle sorte que la température du gaz redevienne égale à celle du thermostat. C'est ce type de transfert d'agitation thermique d'un corps à un autre par des processus de collisions à l'échelle microscopique que l'on appelle transfert de "chaleur".

La chaleur est un transfert d'énergie, au même titre que le travail. L'équivalence énergétique entre travail et chaleur fut mise en évidence par Joule vers 1840, et par Mayer vers 1842.

L'établissement définitif de cette équivalence conceptuelle, l'introduction de la notion d'énergie et l'énoncé du premier principe de la Thermodynamique ont requis la convergence d'idées issues de domaines divers. Le concept d'énergie fut introduit en toute généralité par Hermann Von Helmholtz en 1847. C'est lui qui émit l'idée que les transformations de la matière traduisent des changements de nature de l'énergie, et que celle-ci reste *conservée*. Un apport de chaleur ou de travail à un système aboutit à un accroissement équivalent de son énergie interne.

3.3 Enoncé du premier principe

Nous avons défini précédemment l'énergie interne d'un système macroscopique au repos dans un référentiel galiléen. C'est une grandeur qui caractérise le comportement interne du système étudié et la seule grandeur énergétique susceptible de varier entre deux états de repos du système dans le référentiel d'étude.

Le premier principe de la Thermodynamique affirme d'emblée l'existence de cette fonction énergie interne U pour tout système thermodynamique⁴ et stipule que :

Lorsqu'un système subit une suite de transformation au cours de laquelle il reçoit une quantité de travail W et une quantité de chaleur Q , la variation ΔU de son énergie interne entre l'état initial et l'état final de la transformation est donnée par⁵

$$\boxed{\Delta U = W + Q} \quad (3.12)$$

Ce premier principe est, somme toute, une expression du principe général de *conservation de l'énergie*⁶.

3.4 Conséquences

Tout d'abord, l'énergie interne doit être considérée comme une *fonction d'état*, c'est-à-dire une fonction des variables d'état qui servent à définir l'équilibre macroscopique du système. En outre, fait important, elle doit être de nature extensive⁷.

4. Voir le cours de Thermodynamique de G. Bruhat et A. Kastler, Chap V §16, 5ème édition, Masson Ed. 1962.

5. S'il y a d'autres formes d'échange énergétique, on rajoute !

6. L'énoncé du premier principe fut donné la première fois par J.R. Von Mayer en 1845. Cependant, dans la même période autour de la moitié du 19ème siècle, plusieurs auteurs sont aussi parvenus à dégager l'essence de ce principe, indépendamment les uns des autres et de façon différente.

7. Voir à ce propos les discussions du chapitre 6 sur les systèmes faiblement couplés.

Pour un fluide, on peut considérer l'énergie interne comme une fonction de la température T et du volume V du fluide, soit $U = U(T, V)$.

Une transformation réversible peut être décomposée en étapes infinitésimales où le système est quasiment à l'équilibre. Il reçoit alors une quantité infinitésimale de travail $\bar{d}W$, et une quantité de chaleur $\bar{d}Q$ ⁸. Le premier principe conduit à écrire

$$\boxed{dU = \bar{d}W + \bar{d}Q} \quad (3.13)$$

Nous avons déjà signalé, en considérant le cas d'un fluide, que l'expression

$$\bar{d}W = -PdV$$

n'est pas une différentielle totale exacte, et c'est ce qui justifie sa notation particulière (lettre "d" barrée). Comme dU est par définition une forme différentielle totale exacte, $\bar{d}Q$ n'est pas non plus une forme différentielle totale exacte.

Pour une transformation réversible la quantité $\bar{d}Q$ a un sens et peut être exprimée au moyen des variables d'état et de leurs variations infinitésimales, c'est-à-dire leurs différentielles. Pour un fluide par exemple, on écrira

$$\bar{d}Q = C_v(T, V)dT + \ell(T, V)dV \quad (3.14)$$

ou, de façon équivalente,

$$\bar{d}Q = C_p(T, P)dT + h(T, P)dP \quad (3.15)$$

ou encore

$$\bar{d}Q = \lambda(P, V)dP + \mu(P, V)dV \quad (3.16)$$

Ces trois expressions sont équivalentes, parce que pour un fluide deux seulement parmi les trois variables P , V et T sont indépendantes. Par exemple, il est possible de passer de la première forme à la seconde en réexprimant V comme une fonction $V(T, P)$ de T et P obtenue par l'équation d'état, ce qui conduit à écrire

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

d'où

$$\bar{d}Q = \left[C_v(T, V) + \ell \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dT + \ell(T, V) \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

et aux relations

$$C_p(T, P) = C_v(T, V) + \ell(T, V) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad h(T, P) = \ell(T, V) \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (3.17)$$

Les coefficients C_v , ℓ , C_p , h etc, intervenant dans les diverses expressions ci-dessus de $\bar{d}Q$ sont dits *calorimétriques*.

♠ C_v est la *capacité calorifique à volume constant*; si l'on chauffe le gaz tout en maintenant son volume constant, la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter sa température infiniment peu de ΔT sera donnée par

$$Q_V = C_v \Delta T$$

8. La notation δW et δQ est aussi souvent utilisée.

A noter que C_v est de caractère *extensif*.

♠ ℓ est le *coefficient de chaleur de dilatation isotherme*; il est de caractère intensif; la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter le volume infiniment peu de ΔV alors que sa température est maintenue constante est

$$Q_T = \ell \Delta V$$

Ces définitions fournissent la méthode la plus directe, si elle est pratiquement réalisable, pour mesurer ces coefficients.

Les autres coefficients ont des définitions similaires :

♠ C_p est la *capacité calorifique à pression constante* (extensif);

♠ h est le *coefficient de chaleur de compression isotherme* (extensif).

Selon la quantité de matière de la substance étudiée, les capacités calorifiques prennent aussi le nom de *chaleurs spécifiques* s'il s'agit de l'unité de masse (on dit aussi *chaleurs massiques*), et de *chaleurs molaires* s'il s'agit d'une mole⁹. Dans le système d'unités S.I., une capacité calorifique s'exprime en J K^{-1} , une chaleur spécifique en $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$, une chaleur molaire en $\text{J K}^{-1} \text{mole}^{-1}$ ¹⁰.

Une capacité calorifique C s'exprimera ainsi en fonction d'une chaleur spécifique c ou d'une chaleur molaire \mathcal{C} de même nature (à volume constant, à pression constante, etc) comme $C = m c = n \mathcal{C}$, où m et n sont, respectivement, la masse et le nombre de mole de l'échantillon de la substance étudiée.

Le fait que l'expression $\delta W = -P dV$ fasse intervenir directement la différentielle de V , incite fortement à considérer la première expression (??) de δQ pour écrire dU , ce qui montre que les variables les plus naturelles pour exprimer U sont bien T et V :

$$dU = C_v dT + (\ell - P) dV \quad (3.18)$$

Exprimons alors le fait que cette forme différentielle est la différentielle de la fonction $U(T, V)$, qui s'écrit

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (3.19)$$

On a donc

$$\boxed{C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad \text{et} \quad \ell - P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T} \quad (3.20)$$

ce qui confère maintenant aux coefficients calorimétriques C_V et ℓ une signification plus fondamentale en terme d'énergie interne.

Cependant, la fonction $U(T, V)$ n'est généralement pas connue. Aussi, est-il utile de disposer de relations entre les coefficients calorimétriques ne nécessitant pas sa connaissance, tout en présupposant néanmoins son existence. Ceci est réalisable en utilisant la relation

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}$$

On a en effet

9. On trouve aussi l'appellation de *capacités thermiques*.

10. Rappelons ici que la *calorie* équivaut à 4,18 J, et que la chaleur spécifique de l'eau est de 1 calorie par degré et par gramme.

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T$$

et

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) = \left(\frac{\partial(\ell - P)}{\partial T} \right)_V$$

On obtient ainsi

$$\boxed{\left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial(\ell - P)}{\partial T} \right)_V} \quad (3.21)$$

c'est-à-dire une relation indépendante de la connaissance explicite de la fonction $U(T, V)$, mais qui en traduit l'existence et qui peut éventuellement être vérifiée expérimentalement. Elle est une conséquence directe du premier principe.

A partir de la fonction énergie interne, on peut construire d'autres fonctions d'état. Une fonction importante dans les réactions chimiques est l'*enthalpie* :

$$\boxed{H = U + PV} \quad (3.22)$$

qui est aussi de caractère extensif¹¹. La différentielle de cette nouvelle fonction est

$$dH = dU + PdV + VdP$$

Formellement, la quantité $dU + PdV$ représente la quantité de chaleur dQ . On constate alors que les variables les plus naturelles pour exprimer dH seront plutôt T et P . Considérant alors la seconde expression de dQ , il vient

$$dH = C_p dT + (h + V)dP \quad (3.23)$$

d'où l'on déduit de nouvelles définitions possibles de C_p et h d'après les formules

$$\boxed{C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P, \quad \text{et} \quad h + V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T} \quad (3.24)$$

Exprimant le fait que dH est la différentielle d'une fonction, on obtient la relation

$$\boxed{\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial(h + V)}{\partial T} \right)_P} \quad (3.25)$$

qui est aussi une conséquence du premier principe. L'importance de la fonction H vient du fait que dans une transformation où la pression extérieure reste constante, la variation d'enthalpie mesure la quantité de chaleur Q_P reçue par le système. En effet, le travail W fourni au système sera égal à $-P_{\text{ext}}(V_F - V_I)$, et la variation d'énergie interne égale à

$$\Delta U = U_F - U_I = Q_P - P_{\text{ext}}(V_F - V_I)$$

11. Et qui s'exprime aussi en Joule dans le système S.I.

Sous la condition que l'on ait $P_I = P_F = P_{\text{ext}}$, on a

$$Q_P = U_F + P_F V_F - (U_I + P_I V_I) = H_F - H_I = \Delta H \quad (3.26)$$

Voyons maintenant ce que donnent les relations établies plus haut dans le cas du gaz parfait. De façon classique, un gaz parfait peut être défini par deux lois, dites *lois de Joule* :

♣ La première loi de Joule dit que l'énergie interne d'un gaz parfait est une fonction de la température uniquement

$$U_{\text{GP}} = U(T) \quad (3.27)$$

♣ La seconde loi de Joule dit que l'enthalpie d'un gaz parfait est une fonction de la température uniquement

$$H_{\text{GP}} = H(T) \quad (3.28)$$

Dans l'expression

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

le terme en dV ne doit pas apparaître, puisque

$$dU_{\text{GP}} = \frac{dU}{dT}(T) dT$$

On en déduit, d'une part que

$$\ell_{\text{GP}} = P_{\text{GP}} \quad (3.29)$$

i.e. le coefficient ℓ du gaz parfait est égal à la pression du gaz parfait, et d'autre part que

$$C_v^{\text{GP}} = \frac{dU}{dT}(T) = C_v(T) \quad (3.30)$$

i.e. la capacité calorifique à volume constant du gaz parfait est une fonction de la température uniquement.

L'application de la seconde loi de Joule conduit aux deux résultats suivants :

$$h_{\text{GP}} = -V \quad (3.31)$$

et

$$C_p^{\text{GP}} = \frac{dH}{dT}(T) = C_p(T) \quad (3.32)$$

i.e. la capacité calorifique à pression constant du gaz parfait est aussi une fonction de la température uniquement.

Comme

$$C_p - C_v = \ell \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

(voir plus haut), et que pour le gaz parfait

$$P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial PV}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial nRT}{\partial T} \right)_P = nR$$

on en déduit la célèbre *relation de Mayer*

$$\boxed{C_p - C_v = nR} \quad (3.33)$$

(valable *uniquement* pour les gaz parfaits).

3.5 Etude de quelques transformations d'un GP

On notera bien que certaines des relations établies ci-dessous s'appliquent à tout fluide, et quelle que soit la nature réversible ou irréversible de la transformation envisagée.

3.5.1 Transformations à pression extérieure constante

Soit P_0 cette pression extérieure. Nous supposons que la pression initiale P_I et la pression finale P_F du fluide sont égales à P_0 . Nous avons montré précédemment que la quantité de chaleur reçue est alors donnée par la variation d'enthalpie :

$$Q_a = \Delta_a H \quad (3.34)$$

La valeur de cette quantité de chaleur ne dépend donc que des variables de l'état initial et de l'état final du fluide subissant la transformation.

3.5.2 Transformations isochores

Dans une transformation isochore, le volume reste constant. Il n'y a donc pas de travail reçu : $W_b = 0$. La quantité de chaleur reçue par le fluide est alors égale à la variation d'énergie interne :

$$Q_b = \Delta_b U \quad (3.35)$$

Ici encore, la valeur de la quantité de chaleur reçue ne dépend que des variables de l'état initial et de l'état final du fluide subissant la transformation.

3.5.3 Transformations monothermes

Dans une transformation monotherme, le fluide est en contact avec un thermostat à la température T_0 , et l'on suppose que dans son état initial comme dans son état final, il est en équilibre thermique avec ce thermostat. Sa température dans l'un ou l'autre de ces états est donc T_0 : $T_I = T_F = T_0$. Envisageons le cas du gaz parfait. D'après la première loi de Joule, son énergie interne ne dépend que de sa température et prend donc la même valeur à l'état initial et à l'état final : $U_F = U_I = U(T_0)$. On en déduit, d'après le premier principe, que quelle que soit la nature réversible ou irréversible de la transformation, on a la relation suivante entre le travail W_c et la quantité de chaleur Q_c reçus par le gaz :

$$W_c + Q_c = 0 \quad (3.36)$$

Si la transformation est réversible, elle est isotherme. Comme nous l'avons vu précédemment le travail W_c est alors donné par

$$W_c^r = -nRT_0 \log \frac{V_F}{V_I} \quad (3.37)$$

et par suite

$$Q_c^r = +nRT_0 \log \frac{V_F}{V_I} \quad (3.38)$$

3.5.4 Transformations adiabatiques

Il n'y a pas d'échange de chaleur dans une transformation adiabatique : $Q_d = 0$. Le travail reçu dans une telle transformation est alors égal à la variation d'énergie interne correspondante :

$$W_d = \Delta_d U \quad (3.39)$$

Ceci est un résultat général. Précisons les choses dans le cas d'un gaz parfait. Nous supposons pour ce gaz que sa capacité calorifique à volume constant C_v , qui n'est a priori fonction que de la température, est en fait *constante*. Cette hypothèse est assez justifiée pour les gaz dilués monoatomiques à des températures suffisamment élevées, mais un peu moins pour les gaz (dilués) polyatomiques. Rappelons ici que, en théorie cinétique des gaz, l'énergie interne d'un gaz parfait est donnée par

$$U = f \frac{nRT}{2} \quad (3.40)$$

où f est le nombre de degrés de liberté effectifs d'une molécule du gaz¹² et n le nombre de moles considéré. On en déduit la capacité calorifique à volume constant :

$$C_v = \frac{dU}{dT} = f \frac{nR}{2} \quad (3.41)$$

qui est donc constante selon ce modèle. Pour un gaz monoatomique par exemple, pour lequel une molécule dispose de trois degrés de liberté de translation, on a

$$C_v^{\text{monoat}} = 3 \frac{nR}{2} \quad (3.42)$$

La relation de Mayer donne alors

$$C_p = (f + 2) \frac{nR}{2} \quad (3.43)$$

Le rapport des deux capacités calorifiques est généralement noté γ . On obtient

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{2}{f} > 1 \quad (3.44)$$

12. Ce nombre doit tenir compte non seulement des degrés de liberté cinétiques de la molécule dans son ensemble mais aussi de ceux provenant de vibrations internes dans la molécule qui peuvent se manifester à plus haute température.

et

$$\boxed{C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}} \quad (3.45)$$

$$\boxed{C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}} \quad (3.46)$$

L'énergie interne prend alors la forme

$$U = C_v T = \frac{nRT}{\gamma - 1} = \frac{PV}{\gamma - 1} \quad (3.47)$$

où l'on a tenu compte de l'équation d'état $nRT = PV$. Revenant au calcul du travail reçu lors d'une transformation adiabatique, on trouve donc pour le gaz parfait

$$W_d = C_v \Delta T = \frac{\Delta(PV)}{\gamma - 1} \quad (3.48)$$

Cette expression est valable même si la transformation est irréversible. Dans le cas d'une transformation réversible, elle peut être retrouvée par une intégration directe de la forme différentielle $-PdV$. Pour le montrer, déterminons tout d'abord la relation $P(V)$ correspondant à une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait pour lequel C_v est constant. On a, d'une part,

$$dQ = C_v dT + \ell dV = C_v dT + PdV = 0$$

et, d'autre part,

$$dQ = C_p dT + h dP = C_p dT - V dP = 0$$

On en déduit

$$dT = -\frac{1}{C_v} PdV = \frac{1}{C_p} V dP$$

c'est-à-dire

$$\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V} \quad (3.49)$$

L'intégration de cette équation donne

$$\log P = -\gamma \log V + \text{constante} = -\log V^\gamma + \text{constante}$$

ou encore

$$\boxed{PV^\gamma = \text{constante}} \quad (3.50)$$

Cette équation est due à S. Laplace.

Soient P_i et V_i la pression et le volume à l'état initial de la transformation, et P_f et V_f la pression et le volume à l'état final. On aura ainsi

$$PV^\gamma = P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$$

et donc

$$P = \frac{P_i V_i^\gamma}{V^\gamma} = \frac{P_f V_f^\gamma}{V^\gamma}$$

Calculons alors le travail reçu. Il vient

$$W_d = - \int_i^f P dV = -P_i V_i^\gamma \int_i^f \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{P_i V_i^\gamma}{\gamma - 1} \left(\frac{1}{V_f^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_i^{\gamma-1}} \right)$$

soit, en tenant compte de la relation $P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$,

$$W_d = \frac{1}{\gamma - 1} \left(\frac{P_f V_f^\gamma}{V_f^{\gamma-1}} - \frac{P_i V_i^\gamma}{V_i^{\gamma-1}} \right) = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1} = \frac{\Delta(PV)}{\gamma - 1} = \Delta_d U \quad (3.51)$$

3.5.5 Cycle de Carnot, pompe à chaleur, réfrigérateur

Un cycle de Carnot est constitué de quatre transformations, deux isothermes et deux adiabatiques que nous supposons réversibles et effectuées par n moles de gaz parfait dans le sens suivant :

- une détente isotherme à la température T_1 , où le gaz passe de l'état $A(P_A, V_A)$ à l'état $B(P_B, V_B)$;
- une détente adiabatique $B(P_B, V_B) \rightarrow C(P_C, V_C)$ où le gaz est refroidi de la température T_1 à la température T_2 ;
- une compression isotherme $C(P_C, V_C) \rightarrow D(P_D, V_D)$ à la température T_2 ;
- une compression adiabatique au bout de laquelle le gaz revient à son état initial A .

Lors de ce cycle, le gaz est mis en contact avec des thermostats, sources de chaleur pouvant fournir ou recevoir de la chaleur sans que leurs températures soient perturbées, le premier, de température $T_1 > T_2$ et dit "source chaude", au cours de la transformation $A \rightarrow B$, le second, de température T_2 et dit "source froide", au cours de la transformation $C \rightarrow D$. Entre ces deux transformations, le gaz est isolé thermiquement du monde extérieur, mais pas isolé mécaniquement.

La figure 3.2 donne une représentation du cycle dans le diagramme de Clapeyron. Les quatre points intermédiaires A, B, C et D sont appelés les sommets du cycle.

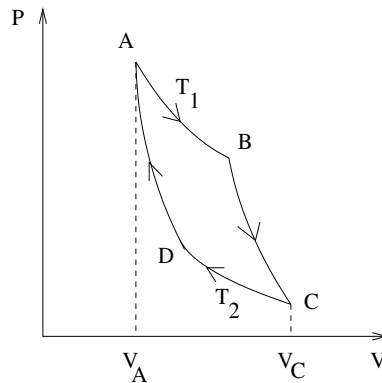


Figure 3.2

On prêtera une attention particulière à la disposition relative des courbes décrivant respectivement une transformation isotherme et une transformation adiabatique réversible, en leur point d'intersection, comme celles passant par A par exemple. En effet, la courbe isotherme passant par A a pour équation

$$PV = P_A V_A$$

et a pour pente au point A

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_{\text{isotherme}} = -\frac{P_A}{V_A} \quad (3.52)$$

Cependant, l'adiabatique réversible passant par A a pour équation

$$PV^\gamma = P_A V_A^\gamma$$

et a pour pente en A

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_{\text{adiab.rev.}} = -\gamma \frac{P_A}{V_A} \quad (3.53)$$

Or, le facteur γ est toujours plus grand que 1. La pente de la courbe adiabatique est donc plus grande en valeur absolue que celle de la courbe isotherme. Pour cette raison, la courbe adiabatique réversible est toujours plus inclinée vers l'axe des pressions que ne l'est la courbe isotherme.

Etablissons les relations entre les coordonnées de ces points.

- Dans la transformation $A \rightarrow B$ on a

$$PV = \text{constante}_1 = nRT_1 = P_A V_A = P_B V_B$$

- Dans la transformation $B \rightarrow C$ on a

$$PV^\gamma = \text{constante}_2 = P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma$$

- Dans la transformation $C \rightarrow D$ on a

$$PV = \text{constante}_3 = nRT_2 = P_C V_C = P_D V_D$$

- Dans la transformation $D \rightarrow A$ on a

$$PV^\gamma = \text{constante}_4 = P_D V_D^\gamma = P_A V_A^\gamma$$

On en tire les relations

$$P_A V_A^\gamma P_C V_C^\gamma = P_B V_B^\gamma P_D V_D^\gamma$$

et

$$P_A V_A P_C V_C = P_B V_B P_D V_D$$

En divisant membre à membre ces deux dernières relations, on obtient

$$(V_A V_C)^{\gamma-1} = (V_B V_D)^{\gamma-1}$$

et par suite

$$\boxed{V_A V_C = V_B V_D} \quad (3.54)$$

D'où il ressort que

$$\boxed{P_A P_C = P_B P_D} \quad (3.55)$$

Supposons que les données soient : la pression, le volume et la température en A , soit P_A , V_A et T_1 , et le volume et la température en C , soit V_C et T_2 . Toutes les quantités devront être exprimées uniquement en fonction de ces données. Le nombre de moles du gaz sera donc donné par

$$n = \frac{P_A V_A}{RT_1}$$

Calculons le volume en B . Pour cela, trouvons la relation entre la température et le volume dans la transformation $B \rightarrow C$. On a, d'une part,

$$PV^\gamma = P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma$$

et, d'autre part l'équation d'état $PV = nRT$, qui nous permet de réexprimer P en fonction de T et V . D'où

$$PV^\gamma = nRTV^{\gamma-1}$$

et par suite, dans la transformation $B \rightarrow C$, on a également la relation

$$TV^{\gamma-1} = T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}$$

On notera bien que l'équation décrivant une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait pour lequel C_v est constant peut être exprimée sous les trois formes équivalentes suivantes

♣ avec les variables P et V

$$PV^\gamma = \text{constante}_a \quad (3.56)$$

♣ avec les variables T et V

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante}_b \quad (3.57)$$

♣ et aussi avec les variables P et T (en remplaçant V par $(nRT)/P$) :

$$PT^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = \text{constante}_c \quad (3.58)$$

Ainsi

$$V_B = V_C \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad (3.59)$$

Puisque $V_D/V_A = V_C/V_B$ il vient

$$V_D = V_A \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad (3.60)$$

La pression en B se déduit par la relation $P_A V_A = P_B V_B$, soit

$$P_B = P_A \frac{V_A}{V_C} \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad (3.61)$$

La pression en C est connue par l'équation d'état $P_C V_C = nRT_2$, soit, en remplaçant nR par $P_A V_A / T_1$,

$$P_C = P_A \frac{V_A}{V_C} \frac{T_2}{T_1} \quad (3.62)$$

Enfin, puisque $P_D T_2^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = P_A T_1^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}$,

$$P_D = P_A \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (3.63)$$

Evaluons ensuite les quantités de travail et de chaleur reçues par le gaz dans chacune des transformations.

♠ Transformation isotherme $A \rightarrow B$. On a

$$W_{AB} = -Q_{AB} = -nRT_1 \log \frac{V_B}{V_A}$$

soit, d'après les formules précédentes

$$W_{AB} = -P_A V_A \log \left(\frac{V_C}{V_A} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \right) \quad (3.64)$$

Comme $V_B > V_A$, W_{AB} est *négatif* et Q_{AB} est *positif*, ce qui peut être vérifié directement en examinant la représentation du cycle dans la diagramme de Clapeyron (on a affaire à une détente). Dans cette transformation, le gaz a donc fourni du travail au monde extérieur en recevant de la chaleur.

♠ Transformation adiabatique réversible $B \rightarrow C$. On a

$$Q_{BC} = 0$$

et

$$W_{BC} = (\Delta U)_{BC} = \frac{1}{\gamma-1} nR(T_2 - T_1) = -\frac{P_A V_A}{\gamma-1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (3.65)$$

Comme $T_2 < T_1$, W_{BC} est *négatif*, comme attendu. Le gaz fourni encore du travail dans cette détente adiabatique, mais sans échanger de chaleur avec le monde extérieur.

♠ Transformation isotherme $C \rightarrow D$. On a

$$W_{CD} = -Q_{CD} = -nRT_2 \log \frac{V_D}{V_C} = -P_A V_A \frac{T_2}{T_1} \log \left(\frac{V_A}{V_C} \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \right) \quad (3.66)$$

Cette fois, le gaz est comprimé (diminution de volume) : W_{CD} est *positif* et le monde extérieur a fourni du travail au gaz. En revanche, le gaz cède de la chaleur au monde extérieur : Q_{CD} est *négatif*.

♠ Transformation adiabatique réversible $D \rightarrow A$. On a

$$Q_{DA} = 0$$

Ici, on note que $U_A = C_v T_1 = U_B$ et $U_C = C_v T_2 = U_D$ et que par conséquent

$$W_{DA} = \Delta U = U_A - U_D = U_B - U_C = -W_{BC} \quad (3.67)$$

Dans cette dernière transformation, le gaz reçoit du travail, sans échanger de chaleur.

Finalement, la seule quantité de chaleur que le gaz aura reçu de la part du monde extérieur au cours du cycle est Q_{AB} . Par contre, le gaz aura à la fois fourni et reçu du travail. Le bilan du travail reçu est :

$$W_{\text{tot}} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = W_{AB} + W_{CD}$$

D'après le premier principe de la Thermodynamique, la variation totale d'énergie interne du gaz à la suite de ce cycle est égale à la somme des travaux et quantité de chaleur reçus par le gaz. On a donc

$$\Delta U = W_{\text{tot}} + Q_{\text{tot}}$$

Mais puisqu'il s'agit d'un *cycle*, le gaz est revenu à son état initial après toutes ces transformations, et la variation globale d'énergie interne est nulle (résultat général) :

$$\Delta U = U(A) - U(A) = 0$$

On en déduit la relation ($Q_{BC} = Q_{DA} = 0$)

$$W_{AB} + W_{CD} = -Q_{AB} - Q_{CD}$$

que l'on vérifie aisément à l'aide des formules établies précédemment.

On remarque que puisque $V_B/V_A = V_C/V_D$, W_{AB} , W_{CD} , Q_{AB} et Q_{CD} sont liés par les relations

$$\frac{W_{AB}}{T_1} = -\frac{Q_{AB}}{T_1} = -\frac{W_{CD}}{T_2} = \frac{Q_{CD}}{T_2} \quad (3.68)$$

D'où

$$W_{\text{tot}} = -Q_{AB} \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \quad (3.69)$$

On vérifie que le cycle étant parcouru dans le sens inverse du sens trigonométrique dans le diagramme de Clapeyron, le travail total est bien négatif.

Du point de vue pratique, si l'on veut utiliser un tel système pour concevoir une machine thermique capable de produire du travail, la dépense à apporter, au moins dans le cas idéal, est représentée par la quantité de chaleur Q_{AB} , alors que le gain net espéré est le travail $-W_{\text{tot}}$. On définira alors le rendement (théorique) de cette machine par le rapport gain/coût :

$$r = \frac{-W_{\text{tot}}}{Q_{AB}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (3.70)$$

Comme tout rendement, cette quantité est bien inférieure à 1. On l'appelle rendement de Carnot. Nous montrerons (chap. 5) que le rendement d'une machine quelconque fonctionnant entre les deux mêmes sources de chaleur de températures T_1 et T_2 est toujours inférieur à la valeur théorique trouvée ci-dessus, du fait de l'irréversibilité et des pertes inévitables :

$$r \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (3.71)$$

Pour un cycle réversible, on peut imaginer son fonctionnement en *sens inverse*. Quelle serait l'utilité de ce fonctionnement ? Si le gaz parcourt le cycle dans le sens $A \rightarrow D \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$, et ce, de façon réversible, tous les échanges énergétiques changent purement et simplement de signe. On voit alors que

♠ dans la transformation adiabatique réversible $A \rightarrow D$, W_{AD} est négatif, le gaz fournit du travail sans échanger de chaleur ;

♠ dans la transformation isotherme $D \rightarrow C$, W_{DC} est négatif, le gaz fournit du travail en recevant la quantité de chaleur positive $Q_{DC} = -W_{DC}$;

♠ dans la transformation adiabatique réversible $C \rightarrow B$, W_{CB} est positif, le gaz reçoit du travail sans échanger de chaleur ;

♠ dans la transformation isotherme $B \rightarrow A$, W_{BA} est positif, le gaz reçoit du travail en cédant la quantité de chaleur $Q_{BA} = -W_{BA}$.

Le bilan est le suivant. Au cours de ce cycle, le gaz a prélevé une quantité de chaleur Q_{DC} à la source froide et a cédé la quantité de chaleur $-Q_{BA}$ à la source chaude. Il y a donc eu transfert d'une quantité de chaleur d'une source froide vers une source chaude. Bien entendu, ce transfert ne s'est pas fait *spontanément* : on n'observe jamais de transfert de chaleur spontané d'une source froide vers une source chaude, mais bien plutôt l'inverse. Pour réaliser un tel transfert, il faut payer un prix. Ici, le coût est représenté par le travail total, positif, que le gaz a effectivement reçu au cours du cycle :

$$W'_{\text{tot}} = -Q_{BA} \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = Q_{DC} \left(\frac{T_1}{T_2} - 1\right)$$

Les applications pratiques d'un tel système concernent : la pompe à chaleur et le climatiseur, ainsi que la réfrigération.

♣ Utilisation en pompe à chaleur.

Supposons qu'en hiver on veuille chauffer un appartement, constituant la source chaude de température T_1 , en prélevant de la chaleur au milieu extérieur qui constitue alors la source froide de température T_2 . La quantité intéressante est la quantité de chaleur fournie à l'appartement, soit $|Q_{BA}|$. Le prix à payer est le travail total à fournir, soit W'_{tot} . On définit alors *l'efficacité* du dispositif par le rapport

$$\epsilon = \frac{-Q_{BA}}{W'_{\text{tot}}} = \frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_1}} \quad (3.72)$$

qui est l'inverse du rendement de Carnot.

♣ Utilisation en climatiseur.

En été, on inverse les rôles de l'appartement et du milieu extérieur : la source froide est l'appartement où l'on désire de la fraîcheur, et la source chaude est le milieu extérieur. La quantité intéressante est alors la quantité de chaleur que l'on peut extraire de l'appartement, soit Q_{DC} , pour y maintenir une température plus basse que celle à l'extérieur. L'efficacité du dispositif est alors définie comme

$$\epsilon' = \frac{Q_{DC}}{W'_{\text{tot}}} = \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1} \quad (3.73)$$

♣ Utilisation en réfrigérateur.

Le principe est le même que celui du climatiseur, et l'efficacité définie de la même manière. La source froide est l'intérieur du réfrigérateur, la source chaude est l'appartement.

3.5.6 Détente dans le vide, ou détente de Joule - Gay Lussac

Les premières études expérimentales systématiques de détente d'un gaz dans le vide ont été entreprises par Gay-Lussac en 1806. Par la suite, elles ont été reprises par Joule (1845) puis par Hirn (1865). Le dispositif *de principe* en est le suivant.

Un récipient à parois indéformables, adiabatiques et de capacité calorifique négligeable, comporte deux compartiments de volumes V_1 et V_2 respectivement (figure 3.3). Ces deux compartiments sont séparés par une cloison amovible. Initialement, le premier compartiment contient un gaz à l'équilibre à la température T , tandis que le second est vide. La cloison est alors retirée. Nous admettrons que cette opération ne nécessite aucun travail¹³. Le gaz se répand alors dans l'ensemble des deux compartiments. Lorsque l'équilibre final est atteint, quelle peut être la température du gaz ?

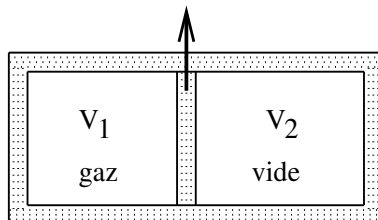


Figure 3.3

Les parois du récipient étant indéformables et adiabatiques, le gaz n'a pu recevoir ni de travail ni de chaleur du monde extérieur : *son énergie interne n'a donc pas varié.*

Si le gaz est parfait, son énergie interne ne dépend que de sa température. On en déduit alors que puisque $U(T_f) = U(T_i)$, la température finale ne peut qu'être égale à la température initiale. Ainsi, dans le cas d'un gaz parfait, la détente dans le vide telle que décrite ci-dessus ne provoque *aucun changement de température*. Ce fait peut servir de critère pour reconnaître si un gaz suit ou non la première loi de Joule.

¹³. Voir à ce propos la discussion p. 160 et suivantes dans le cours de Thermodynamique de G. Bruhat, A. Kastler.