



 **SWISS
PLASMA
CENTER**

Faculté des Sciences de Base
Section de physique

Physique Générale II

Applications du premier principe de la thermodynamique

Prof. Ivo Furno

PPB 119
1015 Lausanne
Switzerland

Editées par Benoît Labit
mis à jour le 2023-03-27 à 11:46:43

Avertissement : ces notes de cours ont été rédigées en urgence pendant la crise covid-19 et la fermeture du campus EPFL. Des "coquilles" peuvent s'être glissées et seront corrigées au fur et à mesure. Merci de votre compréhension.

Table des matières

1.1	Règles pour les transformations réversibles usuelles	3
1.2	Une transformation particulière : la transformation adiabatique	5
1.3	Exemples de transformations adiabatiques	7
1.4	Chaleur spécifique molaire	7
1.5	Règles pour une transformation adiabatique	10

Applications du premier principe de la thermodynamique

1.1 Règles pour les transformations réversibles usuelles

Grâce au premier principe de la thermodynamique, nous pouvons calculer les échanges de travail W et de chaleur Q d'un système avec son environnement pour différents types de transformations réversibles et ceci pour les gaz parfaits :

1. Isotherme $\Leftrightarrow T = \text{constante}$.
2. Isochore⁽¹⁾ $\Leftrightarrow V = \text{constante}$.
3. Isobare $\Leftrightarrow p = \text{constante}$.

	Quant. conservée	Nom	ΔU	Q	W
1)	T	Isotherme	0	$Q = W$	
2)	V	Isochore	$\Delta U = Q$		0
3)	P	Isobare	$\Delta U = Q - W$		$p(V_f - V_i)$
4)	?	Adiabatique	$\Delta U = -W$	0	$W = -\Delta U$

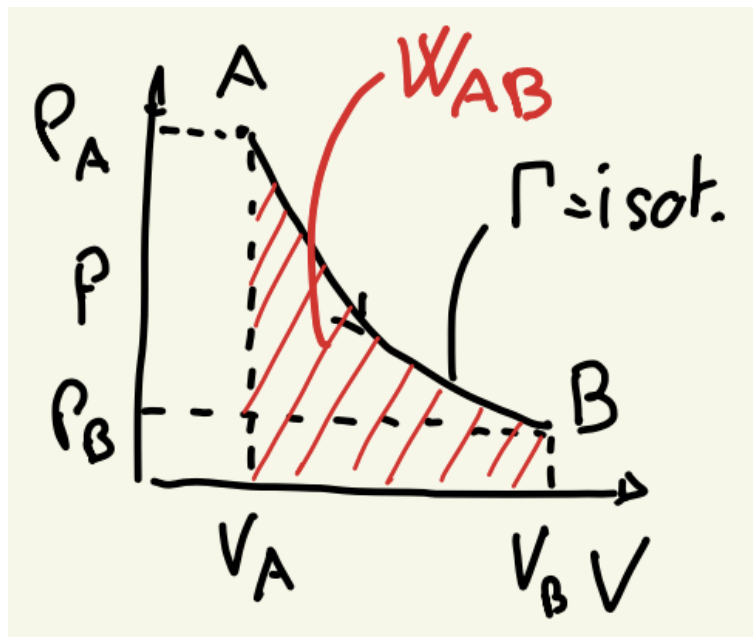
Transformation isotherme réversible

Dans le cas d'une transformation isotherme ($T = \text{const.}$), la loi des gaz parfaits, $pV = nRT$, devient $pV = \text{const.}$ puisqu'on considère un système fermé pour lequel le nombre de moles n ne varie pas.

Le premier principe nous donne : $\delta W = -dU + \delta Q$ mais $dU = \frac{\nu}{2}nRdT = 0$ puisque $dT = 0$. Pour rappel, ν est le nombre de degrés de liberté. Donc pour une détente (le volume augmente), $\delta W = \delta Q > 0$: un travail *d'expansion* est fait *par* le gaz et ce dernier reçoit de la chaleur. Au contraire pour une compression isotherme, un travail est fait *sur* le gaz ($\delta W < 0$) et celui-ci perd de la chaleur ($\delta Q < 0$).

Calculons le travail fait lors d'une détente isotherme $A \rightarrow B$ réversible :

1. Du grec ancien *iso*, "même" et *khôra*, "place occupée, espace".

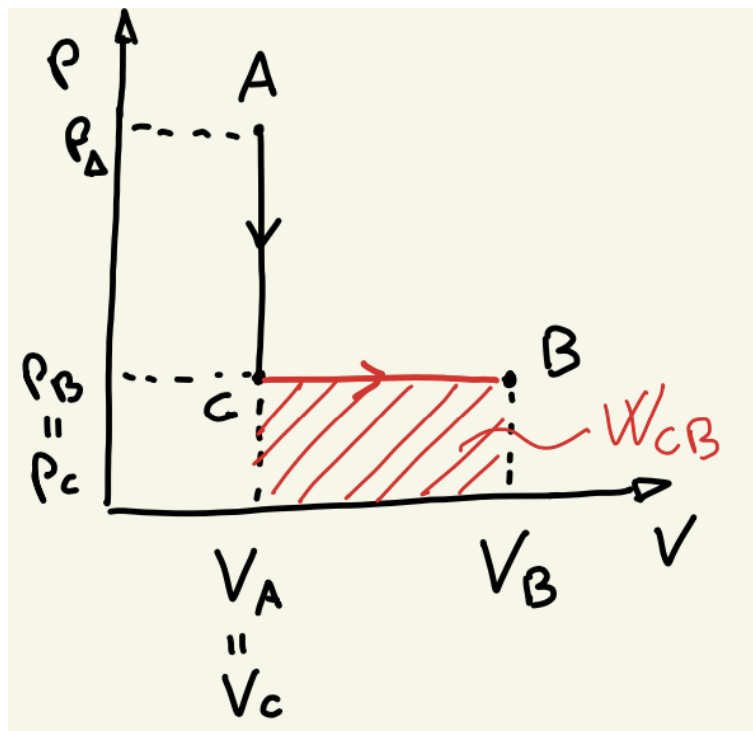


La variation de travail est donnée par : $\delta W = p dV = \frac{nRT}{V} dV$ où l'on a utilisé la loi des gaz parfaits $pV = nRT$, et le travail total fait par le gaz lors de cette transformation est l'aire sous le chemin Γ (zone hachurée en rouge sur la figure ci-dessus) :

$$W_{A \rightarrow B} = \int_{A, \Gamma}^B dW = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right).$$

On voit donc bien que si $V_B > V_A$, $W > 0$.

Transformations isochore et isobare réversibles



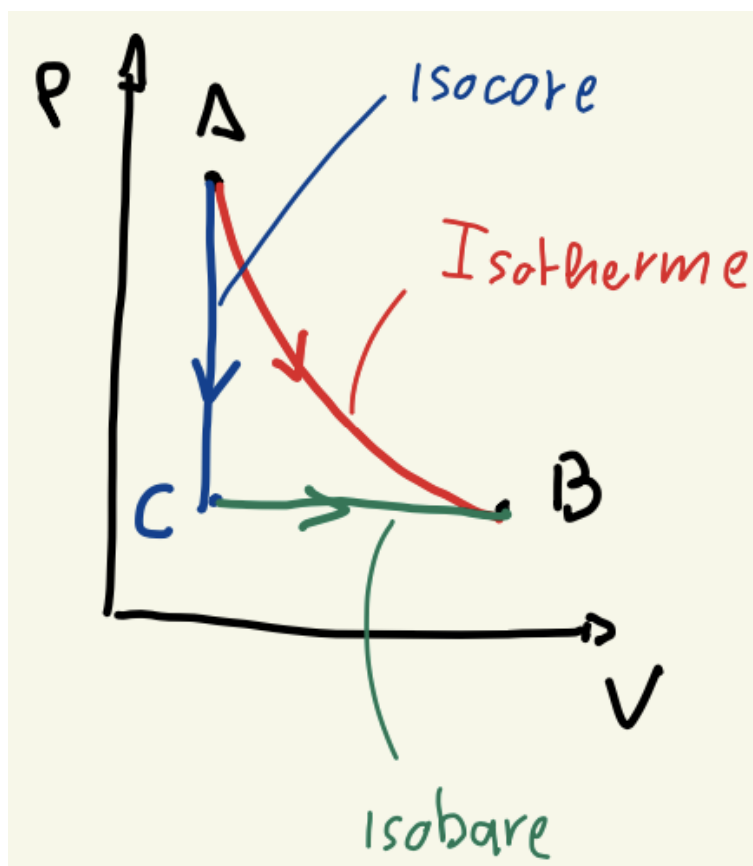
Lors de la transformation $A \rightarrow C$, le volume ne varie pas donc $dV = 0$ donc $\delta W = 0$ et donc

$$W_{A \rightarrow C} = 0.$$

Lors de la transformation isobare, la pression ne varie pas et le travail fait par le gaz lors de cette expansion est l'aire sous le chemin $C \rightarrow B$ (zone hachurée en rouge dans la figure ci-dessus) :

$$W_{C \rightarrow B} = \int_{C, \Gamma}^B dW = \int_{V_C}^{V_B} p dV = p_B \int_{V_C}^{V_B} dV = p_B (V_B - V_C) = \frac{nRT_B}{V_B} (V_B - V_C).$$

Le travail n'est pas une variable d'état !



Revenons sur le fait que le travail et la chaleur ne sont pas des variables d'état et donc leurs variations dépendent du chemin suivi. Pour s'en convaincre, comparons le travail fait lors de la détente **isotherme** $A \rightarrow B$ avec le travail fait lors de la transformation $A \rightarrow C \rightarrow B$ composé d'une **isochore** et d'une **isobare**. Puisque les 2 parcours nous amène de l'état A à l'état B, peut-on dire que $W_{A \rightarrow B} = W_{A \rightarrow C} + W_{C \rightarrow B}$? Bien sûr que **non** ! On peut le voir graphiquement en comparant les aires sous chaque parcours ou bien à travers les formules que l'on vient de calculer :

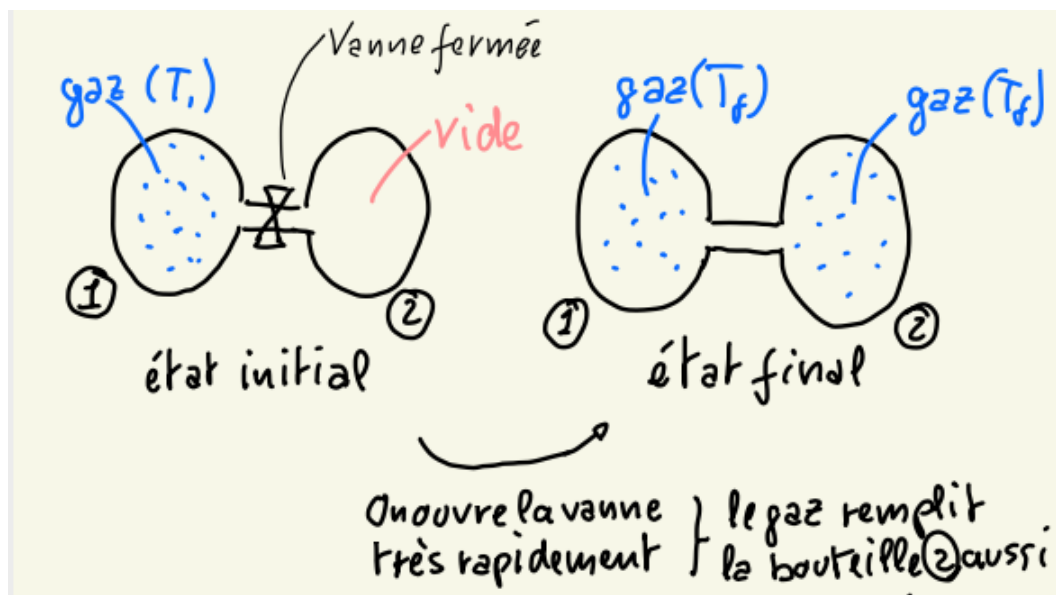
$$nRT_B \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \neq 0 + \frac{nRT_B}{V_B} (V_B - V_A).$$

1.2 Une transformation particulière : la transformation adiabatique

Une transformation adiabatique est caractérisée par une absence d'échange de chaleur ($\delta Q = 0$), souvent parce que la transformation est très rapide.

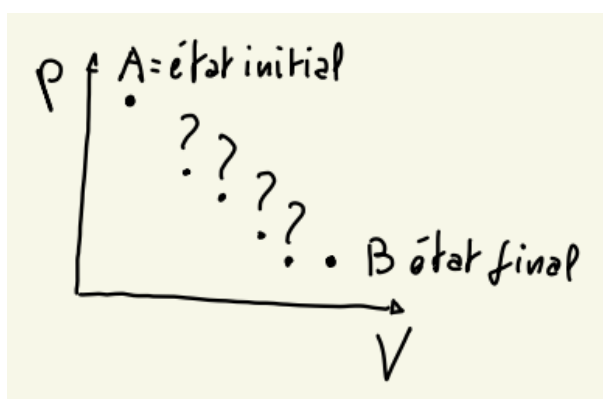
”Détente de Joule” ou ”expansion libre”

C'est l'exemple typique de transformation adiabatique *simple*, et pourtant elle n'est pas réversible. On considère un système de deux bouteilles séparées par une vanne. A l'état initial, le gaz se trouve seulement dans la bouteille 1 et la vanne est fermée. Le système est isolé : pas d'échanges de chaleur avec l'environnement. On ouvre la vanne très rapidement et le gaz remplit la bouteille 2. Question : Quelle est la température finale T_f ?



Pour répondre à la question, utilisons le premier principe de la thermodynamique appliqué à notre système constitué des bouteilles 1 et 2 : $\Delta U = \underbrace{Q}_{=0} - W = -W$, mais combien vaut le

travail ? Il vaut zéro ($W = 0$) puisque le volume du système (bouteilles 1 et 2) ne change pas ($dV = 0$). En conclusion, la variation d'énergie interne est nulle pour une expansion libre : $\Delta U = 0$. Donc il n'y a pas de variation de température $\Delta T = 0$. Cependant, ceci est vrai seulement une fois que le système a atteint un nouvel état d'équilibre ($T_1 = T_2$). Pendant la détente, le système n'est pas à l'équilibre $p_2 \neq p_1$ et $T_1 \neq T_2$. Une conséquence pratique est que cette transformation (détente de Joule) ne peut pas être représentée dans un diagramme $p - V$ car elle n'est pas une succession d'états proches de l'équilibre : c'est une transformation *irréversible*.



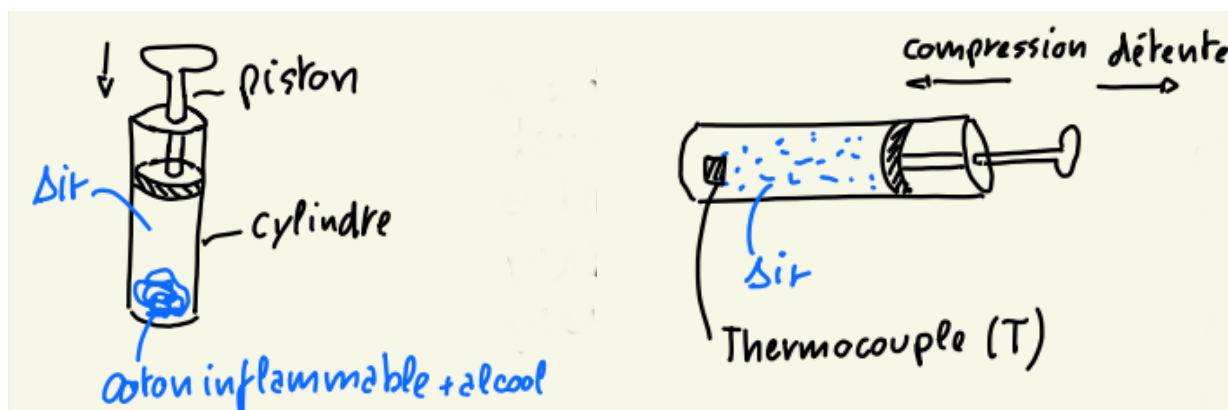
1.3 Exemples de transformations adiabatiques

Briquet à gaz : compression adiabatique avec changement de volume

On place un coton inflammable dans le cylindre et on enfonce le piston violemment : le coton prend feu ! Pourquoi ? Le système (air) n'a pas le temps d'échanger de la chaleur avec son environnement donc

$$\Delta U = -W = -(-W_{\text{fourni}}) > 0 \Rightarrow \Delta U > 0 \quad \Delta T > 0,$$

la température augmente au-delà de la température d'ignition du coton+alcool.



Compression et détente adiabatique

Un piston peut bouger dans un cylindre et la température de l'air est mesurée par un thermocouple : $\Delta U = -W_{\text{air}} = -(-W_{\text{piston}})$ donc ΔU est positif lors de la compression et la température de l'air augmente et ΔU est négatif lors de la détente et la température de l'air diminue.

Question pour se challenger un peu !

Pour refroidir quelque chose, pourquoi est-il plus judicieux de souffler dessus avec la bouche quasi-fermée (lèvres pincées) qu'avec la bouche grande ouverte ?

Pour décrire les transformations adiabatiques, nous avons besoin d'introduire une nouvelle quantité : la chaleur spécifique molaire.

1.4 Chaleur spécifique molaire

Pour les liquides et les solides, nous avons vu que la chaleur Q peut s'écrire comme $Q = mc\Delta T$ où c est la chaleur spécifique. Pour les gaz, cette expression de la chaleur ne suffit pas et on doit considérer le type de transformation : la chaleur spécifique sera différente selon que le processus est à volume constant ou pression constante. On définit donc les chaleurs spécifiques molaires C_V et C_p telles que $Q = nC_V\Delta T$ à $V = \text{const.}$ et $Q = nC_p\Delta T$ pour un processus à $p = \text{const.}$ avec, pour rappel, n est le nombre de moles. L'unité de C_V et C_p est $\frac{\text{cal}}{\text{mol.K}}$ ou $\frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$.

Valeurs numériques des chaleurs spécifiques molaires (à 15°C) [cal/mol/K]

	Mono-atomique		Di-atomique		Tri-atomique		Poly-atomique
	H_e	N_e	N_2	O_2	CO_2	H_2O (100°C)	C_2H_6
C_V	2.98	2.98	4.96	5.03	6.80	6.20	10.30
C_p	4.97	4.97	6.95	7.03	8.83	8.20	12.35
$C_p - C_V$	1.99	1.99	1.99	2.00	2.03	2.00	2.05

Dérivation de C_V et C_p

Du tableau ci-dessus on observe que $C_p > C_V$ et que $C_p - C_V \simeq 2 \text{ cal/mol/K}$. Pourquoi ?

Pour un gaz idéal, le premier principe de la thermodynamique nous dit que, pour une transformation isochore, $dU = \delta Q$ puisque $\delta W = pdV = 0$ donc $Q|_{V=\text{const.}} = \Delta U|_{V=\text{const.}} \propto \Delta T$: A volume constant, toute la chaleur reçue augmente l'énergie interne et donc la température. Par contre, pour une transformation isobare, $Q|_{p=\text{const.}} = \Delta U|_{p=\text{const.}} + p\Delta V$: à pression constante, la chaleur reçue sert à augmenter l'énergie interne mais également le volume occupé, donc, intuitivement, la température augmente moins. On en conclut : $C_p > C_V$.

De plus, une même variation de température ΔT donne une même variation d'énergie interne : $\Delta U = \Delta U|_{V=\text{const.}} = \Delta U|_{p=\text{const.}}$ donc $Q|_{V=\text{const.}} = Q|_{p=\text{const.}} - p\Delta V$. En utilisant les définitions de C_V et C_p , on obtient $nC_V\Delta T = nC_p\Delta T - p\Delta V \Rightarrow n(C_p - C_V)\Delta T = p\Delta V \underbrace{=}_{\text{gaz parfaits}} nR\Delta T$ et en simplifiant : $\cancel{\Delta T}n(C_p - C_V) = \cancel{\Delta T}nR$, on trouve

$$C_p - C_V = R = 8.315 \text{ J/mol/K} = 1.99 \text{ cal/mol/K},$$

qui est exactement la valeur expérimentale !

Conséquence pratique : comme en général $\Delta U = \Delta U|_{V=\text{const.}} = \Delta U|_{p=\text{const.}}$ et que $\Delta U|_{V=\text{const.}} = nC_V\Delta T$ (U est uniquement fonction de T), on peut écrire pour **toutes** les transformations et pas seulement les transformations isochores :

$$\Delta U = nC_V\Delta T \quad \text{et} \quad dU = nC_VdT.$$

Une autre observation importante : pour tous les gaz, la valeur de C_p (et C_V) est la même pour un même nombre de molécules. Pour expliquer ceci, nous allons utiliser la théorie cinétique des gaz et le principe d'équipartition de l'énergie.

Considérons un gaz parfait qui subit une transformation isochore ($\Delta V = 0$), le travail est nul et la variation d'énergie interne est égale à la chaleur reçue :

$$\Delta U = Q|_{V=\text{const.}} \underbrace{=}_{\text{gaz parfaits}} \frac{\nu}{2}nRT \underbrace{=}_{\text{déf. de } C_V} nC_V\Delta T,$$

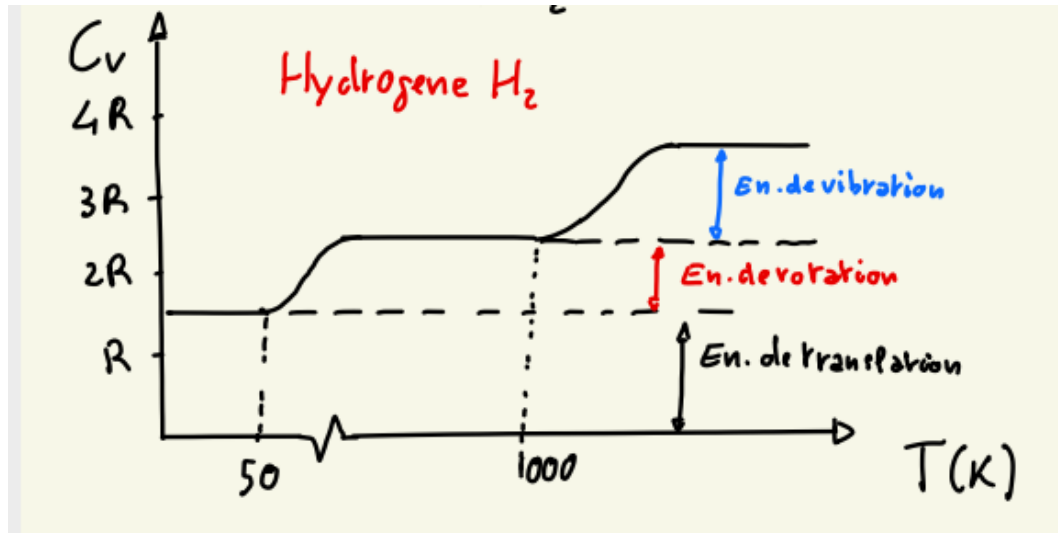
donc

$$C_V = \frac{\nu}{2}R, \text{ où } \nu \text{ est le nombre de degrés de liberté.}$$

Pour un gaz mono-atomique : $\nu = 3$, $C_V = \frac{3}{2}R \simeq 2.98 \text{ cal/mol/K}$ tandis que pour un gaz di-atomique : $\nu = 5$ (pas d'oscillations selon r), $C_V = \frac{5}{2}R \simeq 5 \text{ cal/mol/K}$. On retrouve les valeurs expérimentales en utilisant le principe d'équipartition. On voit également que la valeur de C_V (et donc C_p) ne dépend pas de la substance étudiée.

Question challenge

Pour un gaz di-atomique, on mesure $C_V = \frac{5}{2}R$ à basse température et $C_V = \frac{7}{2}R$ à haute température. Pourquoi ?

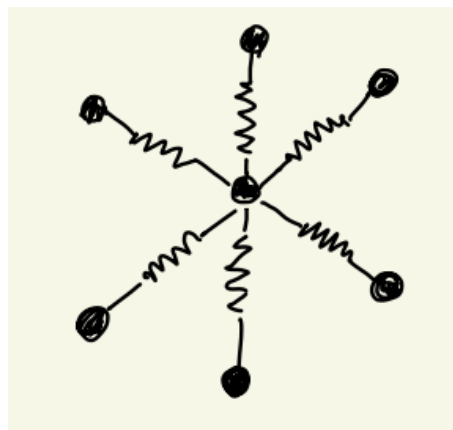


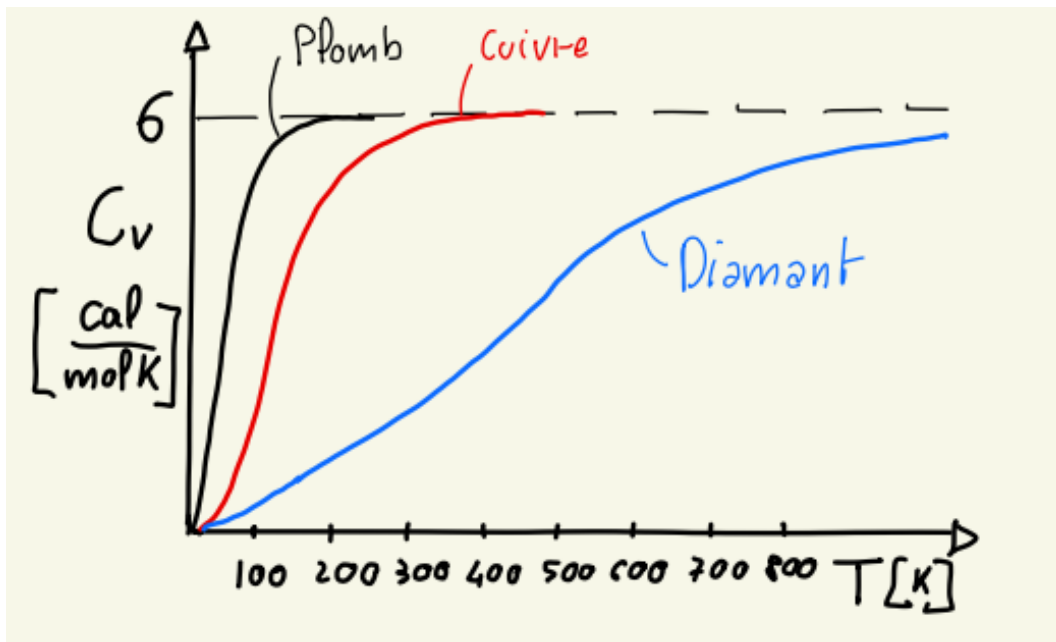
- A basse température, l'énergie est insuffisante pour exciter les degrés de liberté de rotation : seulement la translation est "active" : l'énergie est emmagasinée uniquement dans 3 degrés de liberté.
- A haute température, en plus des degrés de liberté de rotation et translation, on excite aussi ceux de vibration. Mais pourquoi 2 degrés de liberté de vibration ? Un oscillateur possède une énergie cinétique ($\propto \dot{\mu}^2$) et une énergie potentielle ($\propto \mu^2$) où μ est la constante du ressort. Donc un oscillateur possède 2 degrés de liberté dont chacun contribue avec $\frac{1}{2}R$.

Comment se comportent les solides ?

Etant donnée la puissance de l'interprétation microscopique et du théorème d'équipartition, essayons de les appliquer aux solides. Combien de degrés de liberté dans un solide ? Chaque atome dans un réseau a 6 voisins donc 6 degrés de liberté pour l'énergie potentielle et 6 degrés pour l'énergie cinétiques mais pour ne pas compter deux fois le même atome, on doit diviser par 2 soit au final 6 degrés de libertés pour un solide. Donc pour un solide :

$$C_V = \frac{6}{2}R = 3R \simeq 6 \text{ cal/mol/K} \quad \text{Loi de Dulong et Petit}$$





Que se passe-t-il à basse température ?

La structure du réseau devient de plus en plus "rigide" et donc le nombre de degrés de liberté "actifs" est réduit. En réalité, pour une description physique précise, il faut faire appel à la physique quantique. On touche ici aux limites fondamentales de notre modèle simplifié : atomes = boules, liaisons = ressorts, ...)

1.5 Règles pour une transformation adiabatique

Considérons cette transformation pour un gaz parfait. Le premier principe de la thermodynamique nous dit $\Delta U = -W$ car $Q = 0$. Ce qui donne $dU = -\delta W = -pdV$ or, et c'est toujours valable, $dU = nC_V dT$ donc $nC_V dT = -pdV \Rightarrow nC_V dT + pdV = 0$ or $p = \frac{nRT}{V}$ donc $nC_V dT + n\frac{RT}{V} dV = 0$, que l'on peut arranger comme suit :

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0.$$

En intégrant, on obtient $\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V = \ln(TV^{R/C_V}) = \text{const.}$, soit

$$TV^{\frac{R}{C_V}} = \text{const.}$$

De plus, $T = \frac{pV}{nR}$ donc $\frac{pV}{nR} V^{R/C_V} = \text{const.}$ or $nR = \text{const.}$ donc $pV^{(1+R/C_V)} = \text{const.}$. En résumé :

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad \text{et} \quad TV^{\gamma-1} = \text{const.},$$

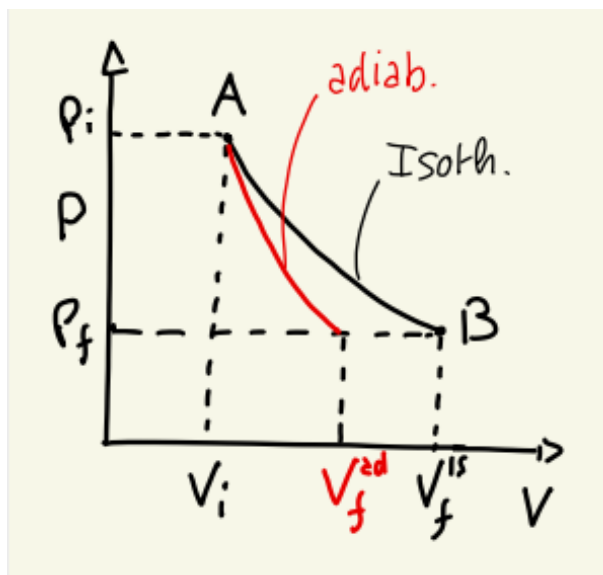
où l'on a introduit l'exposant adiabatique γ définit comme

$$\gamma \equiv 1 + \frac{R}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = \frac{C_p}{C_V} > 1.$$

Quelques remarques :

$$1. \quad \gamma = \frac{(1+\frac{\nu}{2})R}{\frac{\nu}{2}R} = \frac{2+\nu}{\nu}.$$

- Que vaut γ pour un gaz mono-atomique ? $C_V = 3/2R$ et $C_p = 5/2R$ donc $\gamma = \frac{5/2R}{3/2R} = \frac{5}{3} \simeq 1.66$.
- Il est utile de remarquer que pour une même réduction de pression, le volume final atteint par une transformation adiabatique est plus petit que celui atteint pour une transformation isotherme puisque $\gamma > 1$, que l'on peut interpréter du point de vue physique ainsi : dans la détente adiabatique, la température diminue donc le gaz "occupe" moins de volume pour la même pression.



- Nous avons fait l'hypothèse que la transformation est réversible c.à.d. quasi-statique, c'est une succession d'états d'équilibre. Sans cette hypothèse, on ne pourrait pas dessiner la transformation dans le diagramme $p - V$.
- On remarque que lors d'une transformation adiabatique, la température varie mais pourtant aucun échange de chaleur n'est fait. Pouvez-vous donner une explication en utilisant le premier principe de la thermodynamique ?

Exemple de calcul de détente adiabatique

On considère un gaz idéal à $T_i = 27^\circ\text{C}$. Il subit une expansion de 5 fois son volume initial V_i : $V_f = 5V_i$. Quelle est la température finale ?

Soit on se rappelle que $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$, soit on part de $pV^\gamma = \text{const.}$: $p_f V_f^\gamma = p_i V_i^\gamma \Rightarrow \frac{p_f}{p_i} = \frac{V_i^\gamma}{V_f^\gamma}$

mais $p_f V_f = nRT_f$ et $p_i V_i = nRT_i$ donc $\frac{p_f V_f}{T_f} = nR = \frac{p_i V_i}{T_i}$. Ce qui donne : $T_f = T_i \frac{p_f V_f}{p_i V_i} = T_i \frac{V_i^\gamma}{V_f^\gamma} \frac{V_f}{V_i} = T_i \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma-1}$.

Applications numériques selon le type de gaz :

- Gaz mono-atomique : $\gamma = \frac{5/2R}{3/2R} = \frac{5}{3}$: $T_f = T_i \left(\frac{1}{5} \right)^{5/3-1} \simeq 103 \text{ K}$.
- Gaz di-atomique sans vibrations : $\gamma = \frac{2+\nu}{\nu} = \frac{7}{5}$ puisque on a $\nu = 5$ degrés de liberté : 3 de translation et 2 de rotation. $T_f \simeq 158 \text{ K}$.
- Gaz di-atomique avec vibrations : $\gamma = \frac{2+\nu}{\nu} = \frac{9}{7}$ puisque on a $\nu = 7$ degrés de liberté : 3 de translation, 2 de rotation et 2 de vibrations. $T_f \simeq 189 \text{ K}$.

Attention : Il faut utiliser les températures absolues exprimées en Kelvin et pas en $^\circ\text{C}$!

	Quantité conservée	Nom	ΔU $nC_v\Delta T$	Q	W
1)	T	isotherme	0	$Q = W$ $nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	
2)	V	isochore	$\Delta U = Q$		0
3)	P	isobare	$\Delta U = Q - W$		$p(V_f - V_i)$
4)	PV^γ $TV^{\gamma-1}$	adiabatique	$\Delta U = -W$	0	$W = -\Delta U$