

Premier principe

1 Énergie interne

1.1 Énergie microscopique et macroscopique

En mécanique, on a l'habitude d'associer l'énergie cinétique d'un système à son mouvement d'ensemble, en associant un terme $E_{c_{translation}}$ à la vitesse de son centre de masse v_G ($E_{c_{translation}} = \frac{1}{2}mv_G^2$) et éventuellement un terme $e_{c_{rotation}}$ à la vitesse angulaire ω ($e_{c_{rotation}} = \frac{1}{2}J\omega^2$).

Avec cette vision des choses, pour un système globalement au repos l'énergie cinétique est nulle. Pourtant, même dans un système globalement au repos, les particules ne sont pas immobiles du fait de l'agitation thermique, et l'énergie cinétique ne l'est pas non plus.

Cette remarque conduit à séparer ce qui se passe au niveau *macroscopique* et au niveau *microscopique*. L'échelle macroscopique est, grossièrement, notre échelle naturelle, on peut considérer qu'elle commence pour des distances de l'ordre du *mm*. A l'inverse l'échelle microscopique est l'échelle des atomes, en dessous du *nm* (on aurait pu l'appeler échelle nanoscopique...).

Remarque : On définit aussi une échelle *mésoscopique*, intermédiaire entre microscopique et macroscopique (de l'ordre du μm) qui est notamment utilisée pour définir le concept de *particule fluide* en mécanique des fluides.

Pour écrire l'énergie cinétique totale d'un système, on la décompose en deux termes :

- un terme macroscopique, qui correspond à l'énergie cinétique habituellement considérée en mécanique
- un terme microscopique, qui correspond à l'énergie cinétique associée à l'agitation thermique

$$E_{c_{totale}} = E_{c_{mouvement\ d'ensemble}} + E_{c_{agitation\ thermique}} = E_{c_{macro}} + E_{c_{micro}}$$

On décompose de la même manière l'énergie potentielle, le terme *macro* correspondant à l'énergie potentielle associée aux forces extérieures au système (terme habituellement considéré en mécanique) et le terme *micro* à l'énergie potentielle associée aux forces intérieures d'interaction entre les différentes particules qui composent le système :

$$E_{p_{totale}} = E_{p_{forces\ extérieures}} + E_{p_{forces\ intérieures}} = E_{p_{macro}} + E_{p_{micro}}$$

Si on considère la somme $E_c + E_p$, que l'on note E_{totale} ,

$$E_{totale} = E_{c_{totale}} + E_{p_{totale}} = (E_{c_{micro}} + E_{p_{micro}}) + (E_{c_{macro}} + E_{p_{macro}})$$

Finalement, on écrit :

$$E_{totale} = Em + U, \quad \text{avec } U = E_{c_{micro}} + E_{p_{micro}} \text{ et } Em = E_{c_{macro}} + E_{p_{macro}}$$

On appelle U l'énergie interne, et Em l'énergie mécanique macroscopique.

1.2 Cas des gaz parfaits

On néglige les interactions attractives entre particules, on considère donc que $E_{p_{micro}} = 0$, et donc $U = E_{c_{micro}}$. Or, $E_{c_{micro}} = N \langle e_c \rangle$, avec N le nombre de particules et $\langle e_c \rangle$ l'énergie cinétique moyenne d'une particule. Or, par définition, $\langle e_c \rangle_{translation} = \frac{3}{2} k_B T$. On distingue donc deux cas :

◇ Les gaz parfaits monoatomiques. Seule la translation contribue à l'énergie cinétique :

$$\langle e_c \rangle = \langle e_c \rangle_{translation}$$

et donc

$$\langle e_c \rangle_{micro} = N \frac{3}{2} k_B T$$

donc,

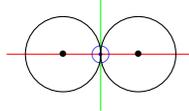
$$U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

◇ Les gaz parfaits diatomiques. C'est un cas important, car l'air est essentiellement diatomique.

Alors, $\langle e_c \rangle = \langle e_c \rangle_{translation} + \langle e_c \rangle_{rotation}$

Pour évaluer $\langle e_c \rangle_{rotation}$, on se base sur le théorème de l'équipartition de l'énergie : à l'équilibre, à la température T , il y a en moyenne $\frac{1}{2} k_B T$ d'énergie par degré de liberté pour une particule.

Or, il y a trois degrés de liberté pour la translation (on retrouve ainsi $\langle e_c \rangle_{translation} = \frac{3}{2} k_B T$), et on considère deux degrés de liberté de rotation pour un modèle diatomique :



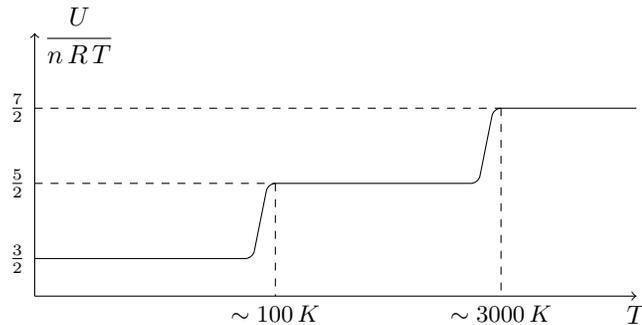
On néglige la rotation autour de l'axe rouge, car le moment d'inertie est extrêmement faible, car la masse est concentrée sur les noyaux situés sur l'axe de rotation. On a donc

$$\langle e_c \rangle = \langle e_c \rangle_{translation} + \langle e_c \rangle_{rotation} = \frac{3}{2} k_B T + 2 \frac{1}{2} k_B T = \frac{5}{2} k_B T$$

D'où

$$U = \frac{5}{2} N k_B T = \frac{5}{2} n R T$$

Remarque : La réalité, pour un gaz diatomique, est un peu plus compliquée (par exemple, ci-dessous, pour le dihydrogène) mais ce qui précède est valable aux températures usuelles.



Résumé : Pour un gaz parfait, on écrit :

$$U = C_V T \quad (1^{\text{ère}} \text{ loi de Joule})$$

avec $C_V = \frac{3}{2} n R$ pour un gaz monoatomique, ou $C_V = \frac{5}{2} n R$ pour un gaz diatomique.

C_V est appelée *capacité thermique à volume constant*, on verra plus loin la raison de ce vocabulaire.

1.3 Phases condensées

On se place dans le modèle « indilatable et incompressible ». Alors, $E_{p_{micro}}$ ne varie pas, car $E_{p_{micro}}$ ne dépend que du volume, qui est constant dans ce modèle ($E_{p_{micro}}$ dépend des distances entre les particules et si le volume ne varie pas, la distance moyenne entre les particules ne varie pas). On peut donc écrire :

$$E_{p_{micro}} \approx cste$$

Par ailleurs, $E_{C_{micro}}$ ne dépend que de la température; comme pour les gaz, sauf qu'il n'y a pas d'expression simple en général. Finalement, on écrit :

$$U = \underbrace{U_0}_{E_{p_{micro}}} + \underbrace{CT}_{E_{C_{micro}}}$$

En particulier, $\Delta U = C \Delta T$ où C est la *capacité thermique* du système.

Remarque : Ce qui précède est largement simplifié, en fait l'énergie potentielle microscopique peut aussi varier avec la température, mais le fait que $\Delta U = C \Delta T$ pour une phase condensée dont le volume ne varie pas est correct.

1.4 Capacités thermiques

Pour un gaz parfait, on a écrit

$$\Delta U = C_V \Delta T$$

Pour une phase condensée, on a écrit

$$\Delta U = C \Delta T$$

D'une manière générale, la capacité thermique (plus précisément C_V dans le cas des gaz) est le coefficient de proportionnalité entre ΔU et ΔT . C'est l'« inertie thermique » du système : plus la capacité thermique est élevée, plus une variation de température donnée met en jeu des énergies importantes. Naturellement, la capacité thermique est directement reliée à la taille du système, la taille devant être vue ici comme le nombre de particules qui composent le système.

La capacité thermique C est une grandeur *extensive*, qui s'exprime en $J \cdot K^{-1}$.

Pour pouvoir donner des valeurs relatives à tel ou tel matériau, on utilise en général c , la capacité thermique massique, ou C_m , la capacité thermique molaire.

Remarque : Cette manière de noter les grandeurs extensives et les grandeurs intensives massiques et molaires associées est tout à fait générale, à une grandeur extensive G on associe la grandeur massique $g = \frac{G}{m}$ et la grandeur molaire $G_m = \frac{G}{n}$.

Pour finir, voici quelques valeurs de capacités thermiques massiques usuelles :

nature du système	eau (liquide)	glace	éthanol	fer	cuivre	aluminium	air
c (ou c_V) en $J.K^{-1}.kg^{-1}$	4180	2060	2460	444	385	897	≈ 1000

Quelques remarques :

- On notera la valeur particulièrement élevée pour l'eau (liquide), cette valeur est associée à l'unité d'énergie appelée *calorie* ($1 \text{ calorie} = 4.18 \text{ joules}$)
- Dans le cas de l'air on ne peut pas être très précis, l'air n'est pas quelque chose de parfaitement défini (par exemple, cela peut varier de plusieurs % selon l'humidité)
- La précision de ces valeurs est à relativiser, les capacités thermiques pouvant varier significativement avec la température
- On trouve très facilement ces valeurs pour toutes sortes de matériaux

1.5 Enthalpie

Par définition (c'est très formel pour l'instant, on verra que c'est utile plus loin...) :

$$H = U + PV$$

H est une énergie, donc en joules, c'est une grandeur extensive.

Pour une phase condensée : L'énergie interne et l'enthalpie ne sont pas égales, mais leurs dépendances vis-à-vis de la température sont les mêmes. On retiendra que :

$$\Delta H = \Delta U = C\Delta T$$

Pour un gaz parfait :

$$PV = nRT$$

donc

$$H = U + nRT$$

Or,

$$U = C_V T$$

Donc,

$$H = (C_V + nR)T$$

On pose $C_p = C_V + nR$ (que l'on appelle *capacité thermique à pression constante*, voir plus loin), et on a :

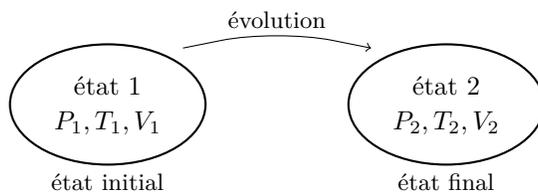
$$H = C_p T \quad (2^{\text{ème}} \text{ loi de Joule})$$

Pour un gaz monoatomique, on a $C_p = \frac{5}{2} nR$, et $C_p = \frac{7}{2} nR$ pour un gaz diatomique.

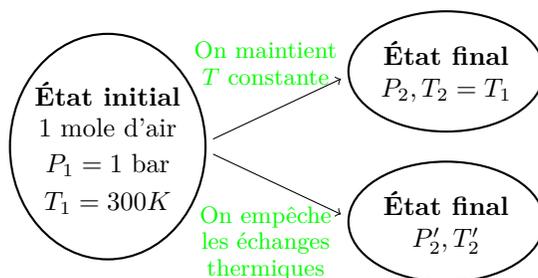
2 Premier principe

2.1 Évolution entre deux états d'équilibre

La démarche principalement utilisée en thermodynamique classique est d'effectuer des bilans entre deux états d'équilibre d'un système *fermé*, sans se préoccuper de tous les détails de l'évolution :



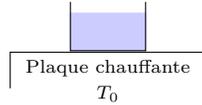
L'état initial et l'état final sont des états d'équilibre. Par contre, les états intermédiaires ne sont pas a priori à l'équilibre. On ne se préoccupe pas des détails de l'évolution, mais des conditions dans lesquelles elle a lieu, par exemple :



2.2 Notion d'évolution réversible

Cette notion est délicate (on trouve encore de nombreuses discussions contradictoires à son sujet!), il faut la voir comme une idéalisation dans le cadre de laquelle il est facile de faire de nombreux calculs, les évolutions réversibles sont donc souvent utilisées en première approximation pour modéliser une évolution réelle.

On l'aborde ici au travers du chauffage d'une certaine quantité d'eau :



Le système que l'on chauffe est l'eau. On chauffe l'eau de T_1 à T_2 , par exemple de 20°C à 90°C . On peut chauffer l'eau de manière plus ou moins « brutale » :

- Chauffage « brutal » : on met directement l'eau à T_1 en contact avec la plaque à T_0 ($t_0 = 200^\circ\text{C}$).
- Chauffage plus progressif ; on commence avec $t_0 = 20^\circ\text{C}$, c'est-à-dire égal à la température de l'eau, puis on impose $t_0 = 30^\circ\text{C}$, on attend l'équilibre, puis on impose $t_0 = 40^\circ\text{C}$, ...
- On peut faire encore plus progressif, en augmentant t_0 de 1°C à chaque fois.

Ainsi, plus on réduit le « pas » avec lequel on augmente t_0 , et plus le chauffage est progressif, « moins brutal ». À la limite, si le « pas » devient très petit, on se rapproche d'une évolution réversible.

On définit une évolution réversible comme une évolution au cours de laquelle le système :

- est constamment à l'équilibre
- est à l'équilibre avec l'extérieur

Remarque : Une évolution réversible est un cas limite, en réalité il faut un déséquilibre, même très petit, pour qu'il y ait une évolution.

2.3 Travail et chaleur

On veut apporter de l'énergie à un gaz, ce qui revient à augmenter sa température. Comment procéder ?

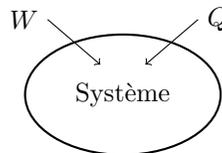
- On comprime le gaz, dans une seringue par exemple.
- On met le gaz en contact avec un système à une température plus élevée.

La première manière de donner de l'énergie est un échange par *travail*. La seconde manière est un transfert thermique, ou *chaleur*.

Travail : Échange d'énergie avec un déplacement macroscopique (le volume du système varie).

Chaleur (Transfert thermique) : Échange d'énergie au niveau microscopique mettant en jeu la conduction thermique, sans déplacement macroscopique.

Notations et conventions : On note W le travail reçu par le système et Q la chaleur reçue par le système. *On compte positivement ce qui est reçu par le système.*



Par exemple, si $W = 3\text{ J}$, $Q = -2\text{ J}$, le système reçoit 3 joules en travail et cède 2 joules en chaleur.

2.4 Premier principe

Le premier principe traduit la conservation de l'énergie : Il ne peut y avoir ni création, ni destruction d'énergie ; ainsi la variation d'énergie d'un système ne peut résulter que des échanges avec l'extérieur. En particulier, l'énergie d'un système isolé est constante.

Formulation mathématique :

$$\Delta(U + E_m) = W + Q$$

Le plus souvent, E_m reste constante (il est facile de repérer les cas où E_m est susceptible de varier, en général on mentionne explicitement des vitesses macroscopiques, ce sont le plus souvent des situations avec des réacteurs, des turbines...), et on écrit alors :

$$\Delta U = W + Q$$

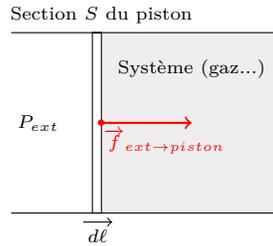
Pour de *petites variations* ou *variations infinitésimales*, on utilise la formulation différentielle :

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

dU est la variation élémentaire de U , δW la quantité élémentaire de travail, et δQ la quantité élémentaire de chaleur. On n'écrit pas dW et dQ , car W et Q ne sont pas des fonctions d'état du système, ainsi δW et δQ ne peuvent pas être considérées comme des variations (d'une fonction) mais seulement comme des quantités.

2.5 Travail des forces de pression

Dans toutes les situations où le volume du système varie, on doit faire intervenir le travail des forces de pression. On met en place le calcul de ce travail en considérant une situation simple, avec un gaz dans un cylindre fermé par un piston, mais le résultat obtenu est valable en général.



Le travail reçu par le gaz est le travail exercé par le piston sur le gaz, c'est-à-dire le le travail exercé par l'extérieur sur le piston. On se place dans le cas d'une compression (déplacement du piston vers la droite). On a donc :

$$\delta W = \vec{f}_{ext \rightarrow piston} \cdot \vec{d} \ell = f_{ext \rightarrow piston} \cdot d\ell = P_{ext} S d\ell$$

Or, $dV = -S d\ell$: le déplacement est vers la droite, le volume diminue. D'où le résultat, valable en général :

$$\delta W = -P_{ext} dV$$

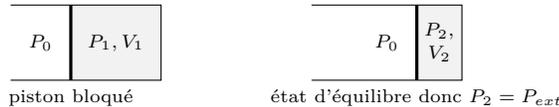
Remarque : Lors d'une compression, c'est-à-dire quand le volume diminue, le travail reçu est positif. Lors d'une détente, c'est-à-dire quand le volume augmente, le travail reçu est négatif.

Applications :

— Évolution réversible : $P = P_{ext}$ au cours de l'évolution, et donc, pour une évolution réversible,

$$\delta W = -P dV$$

— Évolution « brutale », avec une pression extérieure P_0 constante :

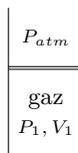


$P_{ext} = P_0 = c^{ste}$ au cours de l'évolution, donc, $W = -P_{ext} (V_2 - V_1) = -P_0 (V_2 - V_1)$.

On a donc, pour une évolution sous la pression P_0 :

$$W = -P_0 (V_2 - V_1)$$

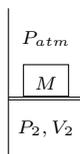
Exemple : On considère comme système un gaz sous un piston de masse m et de section S , la pression extérieure étant P_{atm} :



On a alors (équilibre mécanique du piston) :

$$P_1 = P_{atm} + \frac{mg}{S}$$

En ajoutant «brutalement »une masse M sur le piston, quel est le travail reçu par le gaz ?



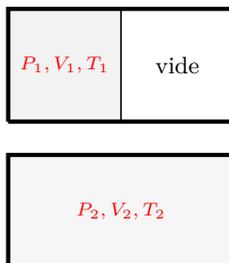
On aura finalement, à l'équilibre, $P_2 = P_{atm} + \frac{(m + M)}{S}g$, et donc on obtient le travail :

$$W = -P_2(V_2 - V_1)$$

C'est comme si on imposait P_2 de l'extérieur, la compression se fait sous cette pression P_2 .

2.6 Détente de Joules-Gay Lussac

Il s'agit d'une détente «dans le vide », historiquement utilisée pour tester le comportement des gaz (plus ou moins bonne adéquation au modèle du gaz parfait). On a un gaz dans un compartiment et le vide dans l'autre, séparés par une paroi escamotable. L'ensemble est entouré de parois adiabatiques, c'est-à-dire qui ne permettent pas les échanges thermiques, et indéformables, c'est-à-dire qui ne permettent pas les échanges par travail.



On enlève «instantanément »la paroi et on attend l'état d'équilibre, dans lequel le gaz occupe la totalité des deux compartiments initiaux. Si les compartiments sont de même taille, $V_2 = 2V_1$. On applique le premier principe au gaz :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

Mais les parois sont adiabatiques et indéformables, donc $W = 0$ et $Q = 0$. Donc, $\Delta U = 0$, et U est constante. *La détente de Joules-Gay Lussac est à énergie interne constante.*

L'interprétation quant aux comportements des gaz est la suivante : U ne dépend que de T pour un gaz parfait, ainsi :

- Si T reste constante, le gaz se comporte comme un gaz parfait.
- Si T varie, on a un écart par rapport au modèle des gaz parfaits.

3 Applications

3.1 Utilisation du premier principe pour évaluer les échanges thermiques

D'un point de vue opérationnel, le premier principe est essentiellement utilisé pour évaluer les échanges thermiques : le premier principe donne $\Delta U = W + Q$. La démarche est d'évaluer W (à partir de $\delta W = -P_{ext} dV$) et ΔU , ($\Delta U = C_V \Delta T$ pour un gaz parfait ou $\Delta U = C \Delta T$ pour une phase condensée indilatable et incompressible) pour en déduire Q via $Q = \Delta U - W$.

L'exemple le plus simple est une évolution isochore ($V = cste$) : $W = 0$, et donc $Q = \Delta U$, donc finalement $Q = C_V \Delta T$ (pour un gaz parfait) ou $Q = C \Delta T$ (pour une phase condensée).

Notons que dans le cas d'une phase condensée considérée comme indilatable et incompressible on a également (et ce quelle que soit la nature de l'évolution) $W = 0$, et donc $Q = C \Delta T$, donc rien de bien passionnant... les applications intéressantes viendront des systèmes gazeux, avec le modèle du gaz parfait.

3.2 Évolution isobare ($P = cste$)

On considère ici une évolution à pression constante. Ceci suppose que la pression dans le système est constamment définie, tout au long de l'évolution, et donc que le système est constamment à l'équilibre, il s'agit donc d'une évolution réversible (il y a plusieurs simplifications dans cette affirmation, mais c'est un point de vue suffisant pour le moment).

On a alors $\delta W = -P dV$, et comme P est constante, $W = -P(V_2 - V_1)$.

Ensuite, le premier principe donne (on remarquera que, comme $P = cste$, on peut le remplacer par P_1 ou par P_2) :

$$U_2 - U_1 = W + Q = -P(V_2 - V_1) + Q = -(P_2 V_2 - P_1 V_1) + Q$$

D'où $(U_2 - U_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1) = Q$, soit $Q = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)$. Comme, par définition, $H = U + PV$, on a finalement $Q = H_2 - H_1$: pour une évolution isobare, le transfert thermique s'identifie à une variation d'enthalpie. On retiendra :

$$Q = \Delta H$$

Remarque : L'hypothèse d'évolution isobare est «trop forte» pour avoir ce résultat, il suffit que l'évolution soit *monobare*. Une évolution monobare se fait sous une pression extérieure constante (en général notée P_0), avec en plus un équilibre mécanique avec l'extérieur dans l'état initial et dans l'état final, donc $P_1 = P_2 = P_0$. Le calcul se fait exactement de la même manière que précédemment, le travail des forces de pression s'écrit $W = -P_0(V_2 - V_1)$ et P_0 peut être remplacé par P_1 ou P_2 .

3.3 Évolution isotherme ($T = cste$) pour un gaz parfait

On peut faire la même remarque que précédemment, le fait que T soit constamment définie implique l'équilibre thermique et donc que l'évolution est réversible (là encore on pourrait -beaucoup- discuter !). On peut alors calculer le travail par $\delta W = -P dV$. On ne peut pas poursuivre en toute généralité, car tout dépend de la manière dont la pression varie avec le volume, il faut donc un modèle pour le comportement du système. Le cas d'une phase condensée dans l'approximation d'un volume invariable étant inintéressant (le travail est nul...) On s'intéresse au cas d'un gaz parfait : $PV = nRT$. On a donc,

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

Ce qui donne

$$W = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

On peut vérifier que l'on a bien $W > 0$ pour une compression ($V_2 < V_1$), et $W < 0$ pour une détente ($V_1 < V_2$).

Pour finir, l'objectif initial étant d'évaluer le transfert thermique, $Q = \Delta U - W$, et comme $\Delta U = C_V \Delta T$ est nulle car $T = cste$, on a finalement $Q = -W$ et donc :

$$Q = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

3.4 Capacités thermiques C_V et C_p

On définit la capacité thermique comme la *chaleur* reçue par le système lorsque la température varie de 1 Kelvin. Cela conduit à écrire, d'une manière générale :

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

Il faut cependant distinguer deux cas, car la chaleur reçue pour une certaine variation de température dépend de la manière dont se fait l'évolution, ainsi on distingue :

— La capacité thermique à volume constant C_V :

À volume constant le travail est nul, donc $\delta Q = dU$. Ainsi,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

— La capacité thermique à pression constante C_p :

À pression constante, $\delta Q = dH$ (on a vu précédemment que, pour une évolution isobare, la chaleur reçue est égale à la variation d'enthalpie). Ainsi,

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

Remarque : Les définitions de C_V et C_p utilisent la notion de dérivée partielle, par exemple pour C_V il faut voir U comme une fonction des deux variables T et V et $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ signifie que l'on dérive U par rapport à T , V étant considéré comme constant.

◇ Application aux phases condensées (modèle indilatable et incompressible) : Dans ce cas le travail est toujours nul, les variations d'énergie interne et d'enthalpie sont égales, il n'y a pas de différence entre C_p et C_V , et on note simplement C la capacité thermique.

◇ Application aux gaz parfaits :

— gaz monoatomique : $U = \frac{3}{2} n R T$ et $H = \frac{5}{2} n R T$. Ainsi,

$$C_V = \frac{3}{2} n R \quad C_p = \frac{5}{2} n R$$

— gaz diatomique : $U = \frac{5}{2} n R T$ et $H = \frac{7}{2} n R T$. Ainsi,

$$C_V = \frac{5}{2} n R \quad C_p = \frac{7}{2} n R$$

On remarque que dans tous les cas, pour des gaz mono- ou diatomiques, on a la relation de Mayer :

$$C_p - C_V = n R$$

On définit le coefficient γ :

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

On a ainsi :

$$\begin{cases} \gamma = \frac{5}{3} & \text{monoatomique} \\ \gamma = \frac{7}{5} = 1,4 & \text{diatomique} \end{cases}$$

Remarque : Le coefficient γ intervient dans des formules comme celle de la vitesse du son dans un gaz :

$$v_{son} = \sqrt{\frac{\gamma R T}{M}}$$

3.5 Évolution adiabatique et réversible d'un gaz parfait

Une évolution adiabatique est une évolution sans transfert thermique. Le modèle est pertinent si le système est dans une enceinte adiabatique comme une bouteille thermos ou un calorimètre, ou si l'évolution est suffisamment rapide pour que les échanges thermiques soient négligeables, car ils sont fondamentalement lents.

Ce type d'évolution est très utilisé pour modéliser des évolutions de systèmes gazeux où il n'y a pas (ou peu) d'échanges thermiques.

On établit la *loi de Laplace*, valable pour *un gaz parfait*, pour une évolution *adiabatique et réversible*.

$$P V^\gamma = c^{ste}$$

On part du premier principe, en sachant qu'avec l'évolution adiabatique, $\delta Q = 0$, qu'avec l'évolution réversible, $\delta W = -P dV$, et qu'avec le modèle du gaz parfait, $dU = C_V dT$. On obtient ainsi :

$$dU = \delta Q + \delta W \iff C_V dT = -P dV$$

On utilise ensuite la loi des gaz parfaits : $P = \frac{n R T}{V}$, et on obtient :

$$C_V \frac{dT}{T} = -n R \frac{dV}{V}$$

On exprime C_V en fonction de γ :

$$\begin{cases} C_p - C_V = n R \\ \frac{C_p}{C_V} = \gamma \end{cases}$$

Donc $C_V (\gamma - 1) = n R$, d'où $C_V = \frac{n R}{\gamma - 1}$. On a donc $\frac{n R}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = -n R \frac{dV}{V}$. Soit

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

On intègre : $\ln(T) + (\gamma - 1) \ln(V) = c^{ste}$, soit $\ln(T V^{\gamma-1}) = c^{ste}$, et donc

$$T V^{\gamma-1} = c^{ste}$$

On peut utiliser (P, V) au lieu de (T, V) : $T = P V \cdot c^{ste}$, donc $P V V^{\gamma-1} = c^{ste}$, et donc $P V^\gamma = c^{ste}$.

On peut également écrire cette relation avec les variables (P, T) , pour résumer :

$$P V^\gamma = c^{ste} \quad T V^{\gamma-1} = c^{ste} \quad P^{1-\gamma} T^\gamma = c^{ste}$$

Application : On comprime de façon adiabatique et réversible 1 mole d'air, initialement à 1 bar et 300 K, jusqu'à 10 bar. Quelle est la température finale ?

On utilise $P^{1-\gamma} T^\gamma = c^{ste}$, soit $P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$, donc $T_2 = T_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$. On a $\frac{1-\gamma}{\gamma} = \frac{1-\frac{7}{5}}{\frac{7}{5}} = -\frac{2}{7}$.

Ainsi,

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{-\frac{2}{7}}$$

En faisant l'application numérique, on trouve $T_2 = 366 \text{ K}$

Un autre aspect intéressant des évolutions adiabatiques et réversibles d'un gaz parfait est l'évolution de la température : comme $Q = 0$, le premier principe donne $\Delta U = W$, et comme $\Delta U = C_V \Delta T$ on a $C_V \Delta T = W$, c'est-à-dire que ΔT a le même signe que W .

Il en résulte qu'une *compression adiabatique* conduit à un *échauffement* du gaz (c'est bien ce que l'on constate sur l'exemple précédent) ; alors qu'une *détente adiabatique* entraîne une baisse de la température. Ces sont des phénomènes faciles à mettre en évidence, par exemple l'échauffement d'une pompe lorsque l'on gonfle une roue de vélo, ou la sensation de froid lors de l'utilisation d'une bombe aérosol.

Pour calculer le travail reçu par le gaz au cours d'une évolution adiabatique et réversible, le plus simple est de s'appuyer sur le premier principe, comme on l'a vu ci-dessus :

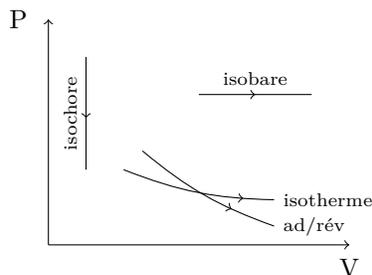
$$W = C_V \Delta T$$

On peut aussi le faire en intégrant le travail élémentaire, ce qui génère nettement plus de calculs pour arriver au même résultat...(néanmoins il est intéressant de le faire au moins une fois!)

3.6 Diagramme de Clapeyron

Le diagramme de Clapeyron est une représentation graphique d'une évolution $P = f(V)$. Une telle représentation suppose que la pression du système est constamment définie, ce qui est le cas pour des évolutions réversibles (la représentation dans un diagramme de Clapeyron ne se limite pas strictement aux évolutions réversibles, mais cela devient alors plus délicat).

Les allures des principaux types d'évolutions (isobare, isochore, isotherme et adiabatique/réversible) pour un gaz parfait sont bien connues :



On peut comparer les pentes des courbes des évolutions isotherme et adiabatique/réversible (en un point où elles se coupent, la pente de l'adiabatique/réversible est supérieure à celle de l'isotherme) :

— Isotherme : $P V = c^{ste}$, donc la pente est de

$$\frac{dP}{dV} = \frac{d}{dV} \left(\frac{c^{ste}}{V} \right) = -\frac{c^{ste}}{V^2} = -\frac{P}{V}$$

— Adiabatique/réversible : $P V^\gamma = c^{ste}$, donc la pente est de

$$\frac{dP}{dV} = \frac{d}{dV} (c^{ste} V^{-\gamma}) = c^{ste} \cdot (-\gamma) V^{-\gamma-1} = -\gamma \frac{P}{V}$$

On obtient finalement la formule de Reech :

$$\frac{\text{Pente adiabatique/réversible}}{\text{Pente isotherme}} = \gamma$$

3.7 Enthalpies de changement d'état

D'un point de vue énergétique, il faut fournir de l'énergie pour la vaporisation, la fusion et la sublimation. À l'inverse, la liquéfaction, la solidification et la condensation libèrent de l'énergie.

Pour réaliser à quel point ces énergies sont importantes, imaginons que l'on veut faire fondre 1kg de glace initialement à 0°C , puis chauffer l'eau liquide ainsi obtenue jusqu'à 100°C , tout cela sous une pression de 1bar . Quelle est l'énergie nécessaire? Pour faire fondre la glace, il faut 333kJ , pour chauffer l'eau il faut 418kJ et enfin pour vaporiser il faut 2260kJ .

Pour être précis dans ces questions d'énergies mises en jeu lors des changements d'état, on définit la *chaleur latente de changement d'état* associée à un changement d'état : elle est égale à la *chaleur* reçue lors du changement d'état (c'est une manière de procéder analogue à ce qui est fait pour les capacités thermiques).

On définit cette chaleur latente, notée L pour une température donnée, en imaginant un changement d'état à température constante. Or, si deux phases coexistent, T et P sont liées : un changement d'état à température constante est aussi un changement d'état à pression constante. Or, à $P = \text{cste}$, $Q = \Delta H$, donc les chaleurs latentes de changement d'état s'identifient à des variations d'enthalpie, c'est pourquoi on les appelle aussi *enthalpies de changement d'état*.

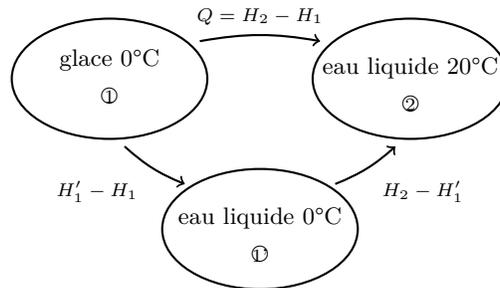
$$\text{pour un changement d'état à } (T, P) \text{ constantes : } \quad L = Q = \Delta H$$

Attention, la chaleur latente n'est pas la variation d'énergie interne lors du changement d'état : $Q = \Delta H$ et $\Delta U = W + Q$, donc $\Delta U = \Delta H + W$, la différence entre les deux tient au travail reçu lors du changement d'état. Par exemple, pour une vaporisation, $\Delta H > \Delta U$, car on a une détente, et donc $W < 0$.

On trouve dans les tables des chaleurs latentes *massiques* de changement d'état, notées ℓ . Plus précisément, on trouve les chaleurs latentes de fusion ℓ_{fus} et de vaporisation ℓ_{vap} et les autres s'en déduisent : pour la solidification et la liquéfaction, qui sont les changements d'état inverses, on prend l'opposé : $\ell_{sol} = -\ell_{fus}$ et $\ell_{liq} = -\ell_{vap}$

Par exemple, pour l'eau, $\ell_{fus} = 333\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, et $\ell_{vap}(100^\circ\text{C}) = 2260\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Contrairement à ℓ_{fus} , ℓ_{vap} dépend significativement de la température – ou de la pression, P et T étant liées. En fait, ℓ_{vap} est proportionnelle à la longueur du palier de changement d'état dans le diagramme (P,V) du changement d'état liquide-vapeur.

Application : Chaleur nécessaire pour passer de 1kg de glace à 0°C à 1 litre d'eau liquide à 20°C .



$\Delta H = H_2 - H_1$ ne dépend que de l'état initial et de l'état final. On peut choisir le chemin entre ces deux états. On a donc $H_2 - H_1 = (H_2 - H'_1) + (H'_1 - H_1)$. Or, $H'_1 - H_1 = m \ell_{fus}(0^\circ\text{C}) = 333\text{kJ}$, et $H_2 - H'_1 = m c_{liq}(t_2 - t_1) = 84\text{kJ}$. Finalement,

$$Q = \Delta H = 417\text{kJ}$$