# La première loi de la thermodynamique : La conservation d'énergie

## 1. Conservation de l'énergie totale

Une des caractéristiques d'un système thermodynamique (outre sa position et sa vitesse) est son énergie. Rappelons que l'énergie peut se manifester sous plusieurs formes : **cinétique** (due au mouvement), **potentielle**, (due à la position), **calorifique**, **électrique**, et **chimique** (dues à l'arrangement des atomes et électrons dans la molécule).

Il est généralement impossible de connaitre l'énergie d'un système. Heureusement nous avons besoin seulement de connaitre ses variations au cours d'une transformation. Par exemple, lors de la combustion du carbone, on ne s'occupe que de l'énergie libérée par la transformation $C + O_2 \rightarrow CO_2$, et non de l'énergie qui peut rester dans le $CO_2$. De même, il est important de calculer l'énergie exigée pour élever un poids d'une certaine distance en dépit de se préoccuper de l'énergie qu'il possède dû à sa distance au centre de la Terre.

Enlevons de l'énergie totale toute énergie qui n'est pas intrinsèque au système, comme l'énergie de translation ou de rotation résultant d'un mouvement d'ensemble du système, ainsi que tout effet d'un champ extérieur, comme par exemple le champ de pesanteur. Une fois ces différents termes enlevés, il ne reste que l'énergie propre au système lui-même. Pour cette raison, on parle alors d'énergie interne. L'**énergie interne** est l'énergie du système au repos en absence de champ extérieur, c'est-à-dire l'énergie d'un système isolé. L'énergie d'un système, quelque soit sa forme, est bien définie par l'état du système. C'est une **fonction d'état** : sa variation au cours d'un processus ne dépend pas du chemin suivi (les détails du processus), mais dépend seulement des états final et initial du système.

$$\Delta U = \int_{initial}^{final} dU = U(final) - U(initial)$$

Il faut noter qu'un postulat ou principe ne se démontre pas; il se justifie par la logique de ces conséquences. La **première loi de la thermodynamique** exprime le principe de conservation d'énergie. Elle peut s'énoncer selon l'une ou l'autre des phrases suivantes :

- L'énergie d'un système **isolé** est constante.
- L'énergie de l'**univers** est constante; elle n'est ni créée, ni détruite.

$$dU_{univers} = dU_{système} + dU_{environnement} = 0$$

Selon la première loi de la thermodynamique, toute variation d'énergie interne du système ($dU_{système}$) est compensée par la variation correspondante et de signe contraire de l'énergie interne de l'environnement ($dU_{environnement}$), c'est-à-dire :

$dU_{système} = -dU_{environnement}$, pour un changement d'état infinitésimal ou

$\Delta U_{système} = -\Delta U_{environnement}$ pour un processus fini.

La variation d'énergie interne du système $dU_{système}$ ne dépend que de l'état initial et de l'état final, mais peut généralement se décomposer en plusieurs contributions dont la nature dépend du chemin suivi. On distingue trois types de contributions à $dU_{système}$ (ou $\Delta U_{système}$) : le travail, le travail chimique et la chaleur.

## Le travail

**Le travail** dénote une variation d'énergie accompagnant un déplacement ordonné d'objets, comme des molécules (travail de changement de volume), des électrons (travail électrique) ou une interface, sous influence d'une force externe. Il est défini par :

$\delta W = +\vec{F} \cdot d\vec{l}$ pour un déplacement infinitésimal

$W = + \int_{\text{chemin}} \vec{F} \cdot d\vec{l}$ pour un déplacement fini.

Dans cette définition, le signe + assure que si les $d\vec{l}$ (les déplacements du système) sont orientés dans le même sens que la force $\vec{F}$, alors le travail est compté positivement, $W \geq 0$, correspondant à une énergie fournie au (ou gagné par le) système. Dans le cas contraire, les déplacements se font contre la force externe $\vec{F}$, le travail ainsi défini sera négatif, dénotant une perte d'énergie du système qui «effectue» ce travail. Le travail que l'on rencontre le plus souvent en thermodynamique est le travail de changement de volume.

La Figure 1 montre un système de forme arbitraire en expansion. Le système est entouré d'une surface d'aire $A$ et l'expansion provoque le déplacement $d\vec{l}$ de l'élément de surface $d\vec{A}$ contre la force exercée par la pression $p_{ext}$ de l'environnement. Comme la force due à la pression est toujours perpendiculaire à la surface, la force exercée sur l'élément de surface du système est :

$$d\vec{F} = -p_{ext} d\vec{A}$$

L'intégration sur toute la surface donne le travail de la force de pression qui correspond au déplacement infinitésimal de la surface $d\vec{l}$ :

$$\delta W = -p_{ext} \iint d\vec{A} \cdot d\vec{l}$$

Or $\iint d\vec{A} \cdot d\vec{l} = dV$ est la variation infinitésimal du volume du système. Le travail d'expansion est alors :

$\delta W = -p_{ext} dV$ pour un changement de volume infinitésimal *dV*, ou

$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{ext}\, dV$ pour un changement de volume fini $\Delta V = V_2 - V_1$.

On voit que si le système se comprime ($dV < 0$), il reçoit du travail ($\delta W > 0$), et si le système se dilate ($dV > 0$), le système fournit du travail au milieu extérieur ($\delta W < 0$). Le travail est une **fonction de passage** : il dépend du chemin suivi lors du changement d'état (voir Exemple 1).

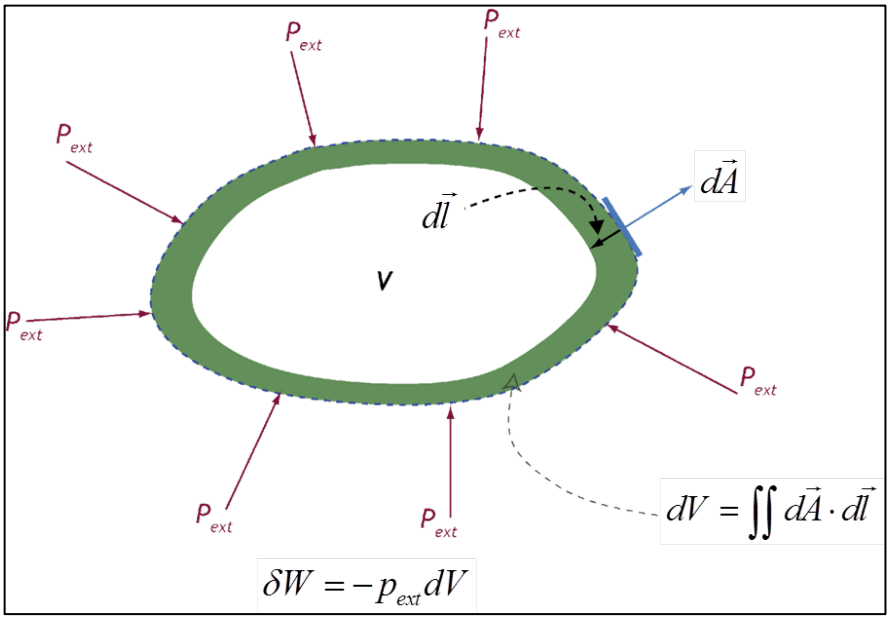


Figure 1 : La figure représente un système thermodynamique de volume *V*. *A* est la surface qui sépare le système de son environnement. L'élément de surface infinitésimal est donnée par $d\vec{A}$. $p_{ext}$ est la pression exercée par l'environnement sur la surface du système. $d\vec{l}$ est le déplacement de l'élément de surface due à la variation du volume du système. Dans l'exemple de la figure, comme $d\vec{A}$ et $d\vec{l}$ sont opposés, la variation de volume est négative (le volume final est inférieur au volume initial), le système subit une compression.

**Exemple 1**

On considère le passage, à température constante, d'un gaz parfait d'un volume initial $V_1$ à un volume final $V_2$, dans plusieurs conditions :

**a) Détente isotherme dans le vide : $p_{ext} = 0$**

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{ext}\, dV \,, p_{ext} = 0 \Rightarrow W = 0$$

**b) Détente ou compression isotherme contre une pression $p_{ext}$ = constante et non nulle:**

$$W = -p_{ext}\int_{V_1}^{V_2} dV \Rightarrow W = -p_{ext}\left(V_2 - V_1\right)$$

On vérifie que $W \leq 0$ si $V_2 \geq V_1$ (détente), et $W \geq 0$ si $V_2 \leq V_1$ (compression).

**c) Détente (ou compression) isotherme réversible.**

Rappelons-nous que pour un processus réversible $p_{ext} = p$, où p est la pression à l'intérieur du système (ici un gaz parfait). On a donc $p_{ext} = p = nRT/V$ tout au long du processus :

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

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

On vérifie ici aussi que $W \leq 0$ si $V_2 \geq V_1$ (détente), et $W \geq 0$ si $V_2 \leq V_1$ (compression). On note aussi que le travail fourni dans le cas d'une détente réversible est toujours supérieur en grandeur (plus négatif) à celui d'une détente irréversible puisque pour que la détente soit possible il est essentiel que $p_{ext} < p$.

***Fin de l'exemple 1***

# Le travail chimique

L'**échange de matière** ou le **travail chimique** signifie qu'à chaque mole d'une substance pure est associé un **potentiel chimique** noté $\mu$ qui correspond à l'énergie associée à l'échange d'une mole de particules entre le système et

l'environnement sans apport de chaleur ni d'autre forme de travail. Le travail chimique reçu par le système est :

$$\delta W_{chimique} = -\mu_{ext} dn_{ext}$$

où $n_{ext}$ est le nombre de moles de l'environnement. Soit $n$ le nombre de moles du système. Par conservation de la matière, $dn_{ext} + dn = 0$.

$$\delta W_{chimique} = -\mu_{ext} dn_{ext} = \mu_{ext} dn$$

# La chaleur

Toute variation de l'énergie interne qui n'est pas du travail, donc résultant des **mouvements aléatoires,** est appelée la **chaleur.** La chaleur peut donc s'identifier généralement avec la variation d'énergie interne dans tout processus à volume et à nombre de moles constants.

$$\delta Q = \left(dU\right)_{V,n}$$
$$Q = \int_{\text{chemin}} \delta Q = \left(\Delta U\right)_{V,n}$$

La chaleur correspond aussi à la notion intuitive qui nous fait interpréter l'échauffement d'un corps A en contact avec un corps B, dont les températures initiales $T_A$, $T_B$ sont telles que $T_A < T_B$, comme étant dû à l'échange d'une certaine quantité de quelque chose que l'on convient d'appeler **chaleur**. La direction de l'échange procède du corps chaud au corps froid et, expérimentalement, nous observons que les deux corps A et B atteignent une température finale d'équilibre $T_f$ telle que : $T_A < T_f < T_B$.

La chaleur peut :

1) Modifier la température du système :
   a) La température diminue si de la chaleur est cédée par le système.
   b) La température augmente si elle est reçue par le système.
2) Modifier la forme du système : c'est le phénomène de dilatation.
3) Provoquer un changement d'état physique ou de phase qui se réalise à température constante.

L'effet d'un procédé thermique où deux corps A et B, à des températures différentes respectivement $T_A$ et $T_B$ ($T_A$ et < $T_B$), sont mis en contact sans changement de phase ($n$ constant) se résume donc :

1) Le corps A **absorbe** une certaine quantité de chaleur $Q$ et sa température croît de $T_A$ à $T_f$.

2) Le corps B **cède** la quantité de chaleur *Q* et sa température décroit de $T_B$ à $T_f$.

où $T_f$ est la température finale des deux corps A et B.

Comme ces échanges de chaleur sont associés à des changements mesurables de température, il est possible de réduire la mesure d'une quantité de chaleur à la mesure du changement de température de la substance qui absorbe cette quantité de chaleur si on défini convenablement l'unité de mesure pour la quantité de chaleur, *Q*. L'unité de chaleur s'appelle la **calorie** et est définie comme la quantité de chaleur requise, à la pression d'une atmosphère (1 atm), pour élever la température d'un gramme d'eau pure de 14,5˚C à 15,5˚C. La quantité de chaleur requise pour modifier la température d'un corps dans un intervalle donné dépend de la nature du corps et de son état, ainsi que des caractéristiques du procédé qui a provoquer le changement de température. À noter que, par convention, *Q* est une quantité algébrique positive si elle contribue à augmenter l'énergie du système, et négative si le système cède de l'énergie à l'extérieur.

## Les capacités calorifiques

La définition même de la chaleur nous conduit à définir la **capacité calorifique (ou thermique) *C*** d'un système comme le quotient de la quantité de chaleur $\delta Q$ fournie au système par l'élévation de sa température de $dT$ :

$$C \equiv \frac{\delta Q}{dT},$$

où le symbole $\equiv$ signifie « par définition ».

Expérimentalement, on observe que la capacité calorifique d'un système est proportionnelle à la masse totale du système, toute autre condition étant égale. Rappelons-nous qu'on qualifie **d'extensive** toute propriété thermodynamique proportionnelle à la masse totale du système. La capacité calorifique est une variable **extensive**. On qualifie **d'intensive** toute propriété thermodynamique indépendante de la masse totale du système. La température d'équilibre d'un système thermodynamique est une propriété intensive. Pour caractériser thermiquement une substance par le biais d'un paramètre intensif, on définit la **capacité calorifique massique (ou coefficient de chaleur spécifique) *c*** donné par :

$$c = \frac{C}{m} = \frac{1}{m}\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)$$

où *m* est la masse de la substance qui subit un accroissement *dT* de température lors de l'absorption d'une quantité de chaleur $\delta Q$.

Il demeure d'usage répandu de caractériser la quantité d'une substance pure constituant un système par le nombre *n* de moles de cette substance. On définit aussi une **capacité calorifique molaire $c_{mol}$ (ou coefficient de chaleur molaire**) par l'expression :

$$c_{mol} = \frac{1}{n}\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)$$

où *n* représente le nombre de moles de la substance pure constituant le système. D'autre part, parce que la capacité thermique du système dépend du procédé utilisé pour amener le changement de température, il convient de compléter la définition de la capacité calorifique molaire en se référant explicitement au procédé utilisé lors de l'échange de chaleur. Dans le cas des systèmes homogènes, les deux procédés les plus couramment utilisés sont, d'une part, en maintenant le volume constant et, d'autre part, en maintenant la pression constante au cours de l'échange thermique. Cela nous permet de définir deux autres capacités calorifiques.

**Capacité calorifique à volume constant :**

Massique (spécifique) : $c_V = \frac{1}{m}\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_{V=cst}$

Molaire : $c_{mol,V} = \frac{1}{n}\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_{V=cst}$

**Capacité calorifique à pression constante :**

Massique (spécifique) : $c_p = \frac{1}{m}\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_{p=cst}$

Molaire : $c_{mol,p} = \frac{1}{n}\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_{p=cst}$

La chaleur est également égale à la variation d'énergie interne associée à une variation de température à volume constant. On peut alors écrire :

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

où $C_V$ est la **capacité calorifique à *volume constant*** définie par $C_V = nc_{mol,V} = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V$, c'est-à-dire, la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de la substance de 1°C en maintenant son volume constant. Selon ces définitions, il est évident que la chaleur est aussi une **fonction de passage** : elle dépend du chemin suivi au cours du changement d'état d'équilibre. Elle est identifiable à la variation d'énergie interne que pour des processus à volume constant.

# 2. Énoncé du premier principe

Dans tous les cas, la variation de l'énergie interne d'un système homogène et fermé peut se décomposer en la somme d'une contribution sous forme de «**travail**» et d'une autre sous forme de «**chaleur**». Le premier principe de la thermodynamique s'exprime par :

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

Avec réduction à :

$$\left.\begin{aligned} dU &= \delta Q \\ \Delta U &= Q \end{aligned}\right\} \text{ à volume constant (processus isochore)}$$

Car, pour un processus à volume constant, le travail (mécanique, travail de changement de volume, électrique, chimique, etc.) est nul.

**Remarques :**

1. Une conséquence particulière de la première loi est évidente : le changement d'énergie interne est nul pour tout système soumis à une transformation cyclique réversible ou non, i.e., toute transformation pour laquelle l'état final E2 est identique à l'état initial E1.

$$\oint_C dU = 0, \text{ pour tout procédé cyclique réversible ou non.}$$

2. Si on considère un procédé tel qu'au cours de celui-ci, on a $dU = 0$, alors la première loi entraine pour ce procédé :

$$\delta Q + \delta W = 0$$

En termes d'unités, ceci indique une équivalence entre une quantité de chaleur échangée et une quantité de travail effectué sur le système. On pourrait donc mesurer l'équivalence existante entre notre unité de chaleur, la **calorie**, arbitrairement définie, est l'unité de travail SI. On trouve que 1 calorie = 4,1868 joules (1 cal = 4,1868 J).

3. **Questions de notations** : remarquez qu'on écrit $W$ et $Q$, au lieu de $\Delta W$ et $\Delta Q$ respectivement, pour désigner un travail et une chaleur accompagnant un changement d'état fini. Ceci souligne que le travail et la chaleur sont des fonctions de passage, dont la grandeur dépend du chemin suivi. On réserve la notation $\Delta F$ pour désigner la variation finie d'une fonction d'état $F$, c'est-à-dire pour signifier $\Delta F = F(\text{final}) - F(\text{initial})$. Dans la version infinitésimale, $\delta$ dans $\delta W$ et $\delta Q$ ne désigne pas une différentielle comme d'habitude, mais simplement une quantité infinitésimale. On dit parfois que ce sont des *différentielles non-exactes*.

   **Convention de signe** : Toute variation d'énergie, de travail ou de chaleur, est comptée positive si elle représente un apport d'énergie au système, et négative dans le cas où elle représente une perte d'énergie, du point de vue du système.

## L'enthalpie

Pour un fluide homogène, $p$, $T$, $V$, et $U$ sont des variables d'état. Il s'ensuit que toutes fonctions de ces variables sont aussi des variables d'état. Parmi toutes les fonctions possibles, certaines d'entre elles sont mieux adaptées à des situations expérimentales d'intérêts, ce qui justifie leur définition. À titre d'exemple, on définit l'**enthalpie *H*** d'un système par la relation :

$$H = U + pV$$

Il découle de cette définition que la variation d'enthalpie du système est :

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Or, pour tous procédés réversibles appliqués à un système thermodynamique, la première loi nous permet de substituer dans cette expression :

$$\delta Q^{rev} = dU + pdV$$

De telle sorte qu'on puisse réécrire :

$$dH = \delta Q^{rev} + Vdp$$

Donc, pour tous procédés **réversibles à pression constante,** on a :

$$\left(dH\right)_p = \left(\delta Q^{rev}\right)_p$$

L'enthalpie *H* d'un système est donc une quantité caractéristique de son état d'équilibre dont le changement $\left(dH\right)_p$ au cours d'un procédé réversible à pression constante s'identifie à la quantité de chaleur $\left(\delta Q^{rev}\right)_p$ échangée entre le système et son environnement.

Une définition similaire de l'énergie interne d'un système peut être donnée. L'énergie interne *U* d'un système est une caractéristique de son état d'équilibre dont le changement $\left(dU\right)_V$ au cours d'un procédé réversible à volume constant s'identifie à la quantité de chaleur $\left(\delta Q^{rev}\right)_V$ échangée entre le système et son environnement :

$$\left(dU\right)_V = \left(\delta Q^{rev}\right)_V$$

De la même façon qu'on a pour l'énergie interne du système :

$$c_{mol,V} = \frac{1}{n}\frac{\left(\delta Q^{rev}\right)_V}{\left(dT\right)} = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

On a pour l'enthalpie du système :

$$c_{mol,p} = \frac{1}{n}\frac{\left(\delta Q^{rev}\right)_p}{\left(dT\right)} = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

**Remarque :**
L'équation $\left(dH\right)_p = \left(\delta Q^{rev}\right)_p$ suggère que les variables d'état naturelles dont dépend *H* sont la température, *T* et la pression, *p* (*H* = *H*(*T*,*p*)) pour un système fermé. De même, l'équation $\left(dU\right)_V = \left(\delta Q^{rev}\right)_V$ nous suggère d'écrire *U* = *U*(*T*,*V*).

La différentielle de l'enthalpie est $dH = dU + pdV + Vdp$ en substituant $dU = dH - pdV - Vdp$ dans $dU = \delta W + \delta Q$, nous obtenons une autre expression du premier principe de la thermodynamique :

$$dH - pdV - Vdp = \delta W + \delta Q$$
$$dH = pdV + Vdp - \underbrace{pdV}_{\delta W_{rev}} + \delta Q_{rev}$$
$$dH = Vdp + \delta Q_{rev}$$

Les deux expressions suivantes du premier principe de la thermodynamique sont également pratiques :

$$\delta Q_{rev} = dU + pdV$$
$$\delta Q_{rev} = dH - Vdp$$

## Une conséquence du premier principe : La relation de Mayer

Exprimons l'énergie interne d'un système fermé en fonction de la température et du volume. Alors,

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

Si on considère seulement le travail réversible de changement de volume du système $\delta W = -pdV$, la première loi de la thermodynamique peut s'écrire :

$$\delta Q = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

Cette équation est applicable à toute substance homogène qui constitue un système thermodynamique fermé et qui subit une transformation réversible. Pour un procédé à volume constant, *dV* = 0 et $\delta Q = C_V dT$. Alors :

$$C_v dT = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \Rightarrow C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Ainsi, la mesure expérimentale de la capacité calorifique à volume constant d'un système donne le taux de changement de l'énergie interne avec la température à volume constant et $\left(\partial U/\partial T\right)_V$ peut être remplacé par $C_V$ dans n'importe quelle équation, même si celle-ci s'applique à une transformation à volume variable. En

conséquence, pour n'importe quel processus réversible, **la première loi de la thermodynamique appliquée à un système homogène et fermé** peut s'écrire :

$$\delta Q = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

Considérons maintenant un processus réversible à pression constante. La première loi de la thermodynamique devient,

$$C_p dT = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

En divisant le tout par *dT*

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Cette relation entre la capacité calorifique à pression constante et celle à volume constante d'une substance homogène s'appelle la **relation de Mayer**.

# 3. Application aux gaz parfaits

- **Équation d'état et relation de Mayer**

Les relations suivantes sont toujours vraies lorsque le système est un gaz parfait :

Équation des gaz parfaits : $pV = nRT$

Variation d'énergie interne : $dU = nc_{mol,v}dT$

Variation d'enthalpie : $dH = nc_{mol,p}dT$

Travail échangé par expansion :

$\delta W = -p_{ext}dV$ (Transformation réversible ou irréversible)

$\delta W = -pdV$ (Uniquement pour une transformation réversible)

Nous avons vu que la relation de Mayer pour n'importe quelle substance homogène est $C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, dans le cas des gaz parfaits $\left(\partial U/\partial V\right)_T = 0$ et $pV = nRT$

$$C_p - C_V = p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = p\frac{1}{p}nR = nR$$

Une autre méthode peut être employée pour développer la relation de Mayer pour les gaz parfait en appliquant directement le premier principe :

$$\delta Q_{rev} = C_v dT + pdV$$
$$\delta Q_{rev} = C_p dT - Vdp$$

En soustrayant la première expression de la deuxième nous obtenons :

$$0 = \left(C_p - C_v\right)dT - pdV - Vdp$$
$$0 = \left(C_p - C_v\right)dT - d(pV)$$
$$0 = \left(C_p - C_v\right)dT - d(nRT)$$
$$0 = \left(C_p - C_v\right)dT - nRdT$$

Et nous obtenons la relation de Mayer :

$$\left(C_p - C_v\right) = nR$$
$$c_{mol,p} - c_{mol,v} = R$$
$$c_p - c_v = R/M, \text{ où } M \text{ est la masse molaire du gaz}$$

- **Énergie interne et l'enthalpie**

Par définition, la chaleur spécifique à volume constant, $dU = nc_{mol,V}dT$ et $dH = nc_{mol,p}dT$. On a alors pour un gaz parfait :

$$U(T) = U_0 + n\int_{T_0}^{T} c_{mol,V}\left(T'\right)dT'$$
$$H(T) = H_0 + n\int_{T_0}^{T} c_{mol,p}\left(T'\right)dT'$$

Observons que la première loi régit essentiellement le changement d'énergie interne $\Delta U$ d'un système thermodynamique amené d'un état d'équilibre à un autre. Une relation comme celle ci-dessus, définit l'énergie interne du gaz parfait à une constante près qui s'élimine d'elle même lorsqu'on considère un changement d'énergie interne :

État $E_1$ de température $T_1$ : $U(T_1) = U_0 + n\int_{T_0}^{T_1} c_{mol,V}(T')dT'$

État $E_2$ de température $T_2$ : $U(T_2) = U_0 + n\int_{T_0}^{T_2} c_{mol,V}(T')dT'$

$$\Delta U(1,2) : U(T_2) - U(T_1) = n\int_{T_1}^{T_2} c_{mol,V}(T')dT'$$

Le même raisonnement s'applique à l'enthalpie :

$$\Delta H(1,2) : H(T_2) - H(T_1) = n\int_{T_1}^{T_2} c_{mol,p}(T')dT'$$

- **Transformation isotherme d'un gaz parfait**

Considérons un processus isotherme et quasi-statique faisant passer le système de l'état (1) à l'état (2) :

$$(1) : \begin{cases} p_1 \\ V_1 \end{cases} \qquad (2) \begin{cases} p_2 \\ V_2 \end{cases} \qquad T = T_1 = T_2 \Rightarrow dT = 0$$

Les valeurs de n, $p_1$ et $V_1$ définissent parfaitement la température du système :

$$T = \frac{p_1 V_1}{nR}$$

Comme la transformation est isotherme cette température est aussi celle de l'état final :

$$T = \frac{p_2 V_2}{nR}$$

En d'autres termes : $p_1 V_1 = p_2 V_2 = pV$

a) Variation de l'énergie interne
L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température et est proportionnelle à la capacité calorifique à volume constante du système :

$$dU = C_v dT = nc_{mol,v} dT$$
$$\Delta U = n\int_{T_1}^{T_3} c_{mol,v} dT$$

Dans le cas d'un processus isotherme dT = 0 et $\Delta U = 0$.

b) Variation de l'enthalpie
L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température et sa variation est donnée par :

$$dH = C_p dT = nc_{mol,p} dT$$
$$\Delta H = n\int_{T_1}^{T_3} c_{mol,p} dT$$

Dans le cas d'un processus isotherme *dT* = 0 et $\Delta H = 0$.

c) Travail reçu par le système dans le processus :

$$W_{12} = \int_1^2 \delta W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Or, a chaque instant, $pV = p_1 V_1$, soit $p = \frac{p_1 V_1}{V}$

$$W_{12} = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1 V_1}{V} dV = -p_1 V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

On constate bien que si $V_2$ est supérieur à $V_1$, le travail reçu par le système est négatif.

d) Quantité de chaleur reçue par le gaz dans le processus
La température étant constante, et le gaz étant parfait, son énergie interne est constante. $Q_{12}$ est la quantité de chaleur reçue dans le processus, on a :

$$Q_{12} + W_{12} = \Delta U = 0$$
$$Q_{12} = -W_{12}$$

**Remarque** : Dans une transformation isotherme ou le volume change, un gaz reçoit (ou perd) nécessairement une quantité de chaleur non nulle : pour que sa température reste constante, il doit nécessairement

échanger de la chaleur avec l'extérieur. C'est encore un exemple de la nécessité de bien distinguer échange de chaleur et variation de température.

- **Transformation isochore d'un gaz parfait**

Supposons maintenant que le même système passe de l'état (1) à l'état (3) par un processus isochore :

$$(1):\begin{cases} p_1 \\ T_1 \end{cases} \qquad (2)\begin{cases} p_3 \\ T_3 \end{cases} \qquad V = V_1 = V_3 \Rightarrow dV = 0$$

a) Variation de l'énergie interne

$$dU = C_v dT = nc_{mol,v} dT$$
$$\Delta U = n\int_{T_1}^{T_3} c_{mol,v} dT$$

Dans le cas où $c_{mol,v}$ est indépendant de la température :

$$\Delta U = nc_{mol,v}\int_{T_1}^{T_3} dT = nc_{mol,v}\left(T_3 - T_1\right)$$
$$Q = \Delta U = nc_{mol,v}\left(T_3 - T_1\right)$$

b) Variation de l'enthalpie

$$dH = C_p dT = nc_{mol,p} dT$$
$$\Delta H = n\int_{T_1}^{T_3} c_{mol,p} dT$$

Dans le cas où $c_{mol,p}$ est indépendant de la température :

$$\Delta H = nc_{mol,p}\int_{T_1}^{T_3} dT = nc_{mol,p}\left(T_3 - T_1\right)$$
$$\Delta H = nc_{mol,p}\left(T_3 - T_1\right)$$

c) Travail reçu par le système dans le processus :

$$W_{13} = \int_1^3 \delta W = -\int_{V_1}^{V_3=V_1} pdV = 0$$

Comme le volume du système ne change pas, le travail est nul.

d) Quantité de chaleur reçue par le gaz dans le processus
Par conservation d'énergie (premier principe de la thermodynamique) :

$$Q_{13} + W_{13} = \Delta U$$
$$Q_{13} = \Delta U$$
$$Q = \Delta U = nc_{mol,v}\left(T_3 - T_1\right)$$

- **Transformation isobare d'un gaz parfait**

Supposons maintenant que le même système passe de l'état (1) à l'état (4) par un processus isobare :

$$(1): \begin{cases} V_1 \\ T_1 \end{cases} \qquad (4) \begin{cases} V_4 \\ T_4 \end{cases} \qquad p = p_1 = p_4 \Rightarrow dp = 0$$

a) Variation de l'énergie interne

$$dU = C_v dT = nc_{mol,v} dT$$
$$\Delta U = n\int_{T_1}^{T_4} c_{mol,v} dT$$

Dans le cas où $c_{mol,v}$ est indépendant de la température :

$$\Delta U = nc_{mol,v}\int_{T_1}^{T_4} dT = nc_{mol,v}\left(T_4 - T_1\right)$$
$$Q = \Delta U = nc_{mol,v}\left(T_4 - T_1\right)$$

b) Variation de l'enthalpie

$$dH = C_p dT = nc_{mol,p} dT$$
$$\Delta H = n\int_{T_1}^{T_4} c_{mol,p} dT$$

Dans le cas où $c_{mol,p}$ est indépendant de la température :

$$\Delta H = nc_{mol,p}\int_{T_1}^{T_4} dT = nc_{mol,p}\left(T_4 - T_1\right)$$
$$\Delta H = nc_{mol,p}\left(T_4 - T_1\right)$$

c) Travail reçu par le système dans le processus :

$$W_{14} = \int_1^4 \delta W = -\int_{V_1}^{V_4} pdV$$
$$W_{14} = -p_1\int_{V_1}^{V_4} dV = -p_1\left(V_4 - V_1\right)$$

Comme le volume du système ne change pas, le travail est nul.

d) Quantité de chaleur reçue par le gaz dans le processus
Dans un processus isobare la quantité de chaleur échangée est égale à la variation d'enthalpie du système. Par conservation d'énergie (premier principe de la thermodynamique)

$$Q_{14} = \Delta H$$
$$Q_{14} = nc_{mol,p}\left(T_4 - T_1\right)$$

- **Transformation adiabatique**

Supposons maintenant que le même système passe de l'état (1) à l'état (5) par un processus isobare :

$$(1):\begin{cases} V_1 \\ p_1 \\ T_1 \end{cases} \qquad (5)\begin{cases} V_5 \\ p_5 \\ T_5 \end{cases} \qquad \delta Q = 0$$

a) Variation de l'énergie interne
Premier principe de la thermodynamique :

$$dU = \delta Q + \delta W \Rightarrow \Delta U = Q_{15} + W_{15}$$

Le processus est adiabatique : $\delta Q = 0 \Rightarrow Q_{15} = 0$

Donc $\Delta U = W_{15} = n\int_{T_1}^{T_5} c_{mol,v}\,dT$

La variation d'énergie interne au cours d'un processus adiabatique est égale au travail échangé avec l'extérieur.

b) Variation de l'enthalpie

$$\Delta H = n\int_{T_1}^{T_5} c_{mol,p}\,dT = \gamma\Delta U$$

c) Calcul du travail échangé qui permet de trouver les valeurs des variations de l'énergie interne et de l'enthalpie :

$$W_{15} = -\int_{V_1}^{V_5} p\,dV$$

Pour résoudre cette intégrale il faut connaitre la fonction p(V) pendant le processus adiabatique. Nous savons que, dans le cas d'un gaz parfait, dans un processus adiabatique réversible, $pV^{\gamma} = const, \gamma = c_p/c_v$.

$$W_{15} = -\int_{V_1}^{V_5} p\,dV = -\int_{V_1}^{V_5} \frac{p_1 V_1^{\gamma}}{V^{\gamma}}\,dV$$

$$W_{15} = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{V_1}{V_5}\right)^{\gamma-1} - 1\right] = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1}\left[\frac{T_5}{T_1} - 1\right]$$

$$W_{15} = \frac{nR}{\gamma - 1}\left(T_2 - T_1\right) = \frac{1}{\gamma - 1}\left(p_2 V_2 - p_1 V_1\right)$$

d) Variation de l'énergie interne et de l'enthalpie

$$\Delta U = \frac{1}{\gamma - 1}\left(p_2 V_2 - p_1 V_1\right)$$

$$\Delta H = \frac{\gamma}{\gamma - 1}\left(p_2 V_2 - p_1 V_1\right)$$

**Remarques :**

1) $\gamma = C_p/C_V$ s'appelle l'indice adiabatique, coefficient adiabatique, exposant adiabatique ou coefficient de Laplace. Il est nécessairement supérieur à 1. Par exemple, pour l'air, $\gamma = 1{,}4$.

2) La connaissance de $\gamma$ et de la constante universelle de gaz parfaits, $R$, nous permet d'obtenir, dans le cas d'un gaz parfait, les valeurs de $C_p$ et de $C_v$ :

$$C_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} nR \text{ et } C_V = \frac{1}{\gamma - 1} nR$$

$$c_{mol,p} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R \text{ et } c_{mol,V} = \frac{1}{\gamma - 1} R$$

$$c_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{R}{M} \text{ et } c_V = \frac{1}{\gamma - 1} \frac{R}{M}$$

où $M$ est la masse molaire du gaz parfait.

# Exercices

**Thèmes**

Travail, chaleur
Énergie interne d'un gaz parfait
Enthalpie d'un gaz parfait

**Définitions :**

1) **Thermostat :** En thermodynamique, un **thermostat** est un système fermé *de température constante* susceptible d'être utilisé pour réaliser des transferts thermiques avec un corps placé à son contact.

**Exercice 1**

Soit un système piston-cylindre renfermant 0.05 $m^3$ de gaz dont la pression initiale est de 200 kPa (égale à la pression du laboratoire où se réalise l'expérience - voir Figure 1 ci-dessous). Dans cet état, un ressort dont la constante d'élasticité est de 150 kN/m effleure le piston dont la surface est égale à 0,25 $m^2$. De la chaleur est alors transmise au gaz dans le cylindre. Le gaz se détend, soulevant le piston, qui comprime le ressort et le volume du gaz double.

Déterminez :

a) La pression finale dans le cylindre;
b) Le travail total fait par le gaz;
c) La fraction du travail total utilisé pour comprimer le ressort.

Hypothèses : la détente est quasi-statique. La force de compression du ressort est proportionnelle à sa déformation.

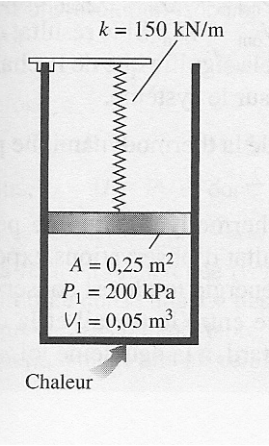


Figure 1 : Exercice 1

**Exercice 2**

On considère le dispositif de la Figure 2 (ci-dessous) où un gaz dans l'état $p_1$, $V_1$, $T_1$ est en équilibre avec l'extérieur par l'intermédiaire d'une paroi mobile. La pression extérieure sera supposée constante et égale à $p_1$ durant la transformation. On perce un petit trou dans la paroi donnant dans l'enceinte vide et on laisse le gaz se diffuser lentement dans celle-ci en entrainant la paroi parfaitement mobile (il n'y a pas de frottement). À la fin de la transformation, la paroi mobile vient se coller à la paroi de l'enceinte.

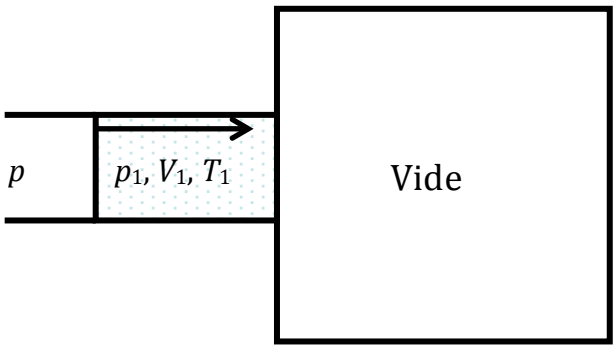


Figure 2 : Exercice 2

1) La transformation est-elle réversible ou irréversible?
2) Calculer le travail reçu par le gaz lorsque la diffusion est terminée.

**Exercice 3**

Un cylindre de volume $2V_0$ est formé de deux compartiments A et B séparés par un piston pouvant glisser sans frottement contre ses parois (voir Figure 3 ci-dessous).

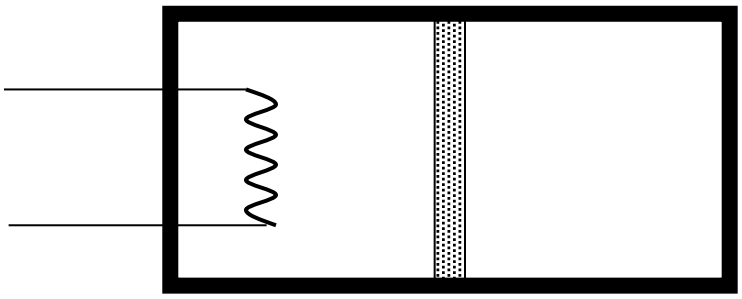

Figure 3 : Exercice 3

On suppose que le piston et les parois du cylindre sont constitués d'isolants thermiques, de telle sorte que les échanges de chaleur entre les deux compartiments et avec l'extérieur sont négligeables. Au départ, le piston sépare le cylindre en deux compartiments égaux renfermant chacun une mole de gaz parfait monoatomique.

La pression et la température du gaz dans ces compartiments sont respectivement $p_0$ = 1 atmosphère et $T_0$ = 300 K.

À l'aide d'une résistance électrique, on chauffe maintenant le gaz du compartiment B jusqu'à ce que le piston comprime le gaz du compartiment A à un volume égal à la moitié de son volume initial. On considère que le processus est réversible.

On demande :

1. La température finale $T_A$ du gaz se trouvant dans le compartiment à droite et le travail reçu par le gaz de ce compartiment.
2. La température $T_B$ du gaz se trouvant dans le compartiment à gauche.
3. La quantité de chaleur fournie par la résistance électrique.

**Exercice 4**

On envisage un certain nombre de transformations faisant passer la température d'une mole de gaz parfait de 0°C à 100°C.

1. Exprimer la variation de l'énergie interne de cette mole de gaz. Dépend-elle de la nature du gaz (monoatomique, diatomique,...)? Doit-on spécifier la manière dont changent le volume et la pression?
2. On chauffe le gaz enfermé dans un récipient. Pour réaliser l'accroissement désiré de la température, on doit fournir au gaz une quantité de chaleur égale à 1250 joules. Cette expérience permet-elle de conclure sur la nature du gaz? De quel gaz peut-il s'agir?
3. On chauffe maintenant le gaz à pression constante (une atmosphère). Quels sont les volumes initial et final du gaz? Quelle chaleur faut-il fournir au gaz pour produire l'accroissement de température désiré?
4. Exprimer l'énergie interne *U* du gaz en fonction de la pression *p* et du volume *V*. En déduire la variation d'énergie interne *dU* associée à des variations infinitésimales *dp* et *dV*.
5. L'accroissement de la température du gaz est maintenant réalisé à l'aide d'une compression adiabatique réversible. Par application du premier principe, trouver la relation qui existe entre les variations infinitésimales *dp* et *dV* de la pression et du volume. Montrer que cette relation entraine $pV^{5/3} = cst$. Jusqu'à quel volume doit-on comprimer le gaz pour que sa température passe de 0°C à 100°C?

Note : Pour les questions 4 et 5, on utilisera la relation : $d\left(xy^{\alpha}\right) = \alpha x y^{\alpha-1} dy + y^{\alpha} dx$

**Exercice 5**

À partir de la définition de travail de changement de volume $\delta W = -pdV$, exprimez pour un gaz parfait le travail en fonction de :

1) (p,T)
2) (T,V)