

# **Le premier principe de la thermodynamique**

Marie-Paule Bassez

<http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb>

# PLAN

1. Notion de système
2. Réversibilité
3. Travail d'un fluide en dilatation ou en compression
4. Détente ou compression réversible et isotherme
5. Premier principe
6. Transformation à volume constant
7. Transformation quand  $V$  varie
8. Relations entre les capacités calorifiques
9. Relations aux dérivées partielles
10. Energie interne en fonction de  $T$  à  $P$  constante
11. Expérience de Joule
12. Détente isotherme d'un gaz parfait
13. Enthalpie en fonction de  $T$  à  $V$  constant
14. Détente adiabatique, irréversible et réversible
15. Le cycle de Carnot et le diagramme  $(P,V)$  de Clapeyron

# 1. Notion de système

• On appelle **système** la portion de l'espace limitée par une surface réelle ou fictive, où se situe la matière étudiée. Le reste de l'Univers est le **milieu extérieur**.

Un **système ouvert** échange de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

Un **système fermé** échange de l'énergie avec le milieu extérieur.

Un **système isolé** n'échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur.

L'**état** d'un système est défini par des **grandeurs** appelées **variables d'état** (P, V, T, n). Les autres grandeurs sont des **fonctions d'état**. Entre les variables d'état d'un système, il existe une relation appelée **équation caractéristique du système**. Ex: équation caractéristique d'un gaz parfait :  **$PV = nRT$** .

Équation caractéristique d'un gaz réel ou de Van der Waals:

$$(P + n^2a / V^2) \cdot (V - nb) = nRT$$

$n^2a / V^2$  est la correction de pression interne due à l'existence des forces à distance entre les molécules de gaz, et

$-nb$  est la correction de covolume qui tient compte du volume propre occupé par les molécules.

- Certaines **grandeurs** dépendent de la quantité de matière. Il faut faire attention aux unités exprimées en mol<sup>-1</sup>.

La grandeur “énergie”, peut être observée sous forme d'énergie mécanique, électrique, magnétique, chimique, nucléaire, calorifique...

La chaleur est une forme d'énergie. L'unité de l'énergie est le joule. L'ancienne unité de chaleur est la calorie: 1 cal = 4,18 J .

J est l'équivalent mécanique de la calorie.  $W \text{ (J)} = J \cdot Q \text{ (cal)}$       **J = 4,18 J/cal**

ex: capacité calorifique de l'eau = 1 cal.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> = 4,18 J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

- Le **système** est **en équilibre** quand ses variables d'état sont constantes. Un équilibre chimique est la conséquence de réactions directe et inverse qui s'effectuent à la même vitesse.

Aucune variation macroscopique n'est observée ( $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).

- Au cours d'une **transformation d'un système**, d'un état initial à un état final, la variation de la fonction d'état ne dépend que des états définis par les variables d'état et non des étapes intermédiaires. La **thermodynamique** est l'étude des fonctions d'état. La **cinétique** est l'étude du chemin parcouru.

## 2. Réversibilité

La transformation est réversible si elle passe de manière lente, par une suite continue d'états d'équilibre mécanique ou thermique...Le sens de la transformation peut être inversé à tout moment par une action infinitésimale.

### • Réversibilité mécanique

1) Un gaz à une pression  $P_{\text{int}}$  se détend contre une pression extérieure  $P_{\text{ext}}$ ,  $P_{\text{ext}} < P_{\text{int}}$

Le processus ne peut être arrêté. C'est une **transformation irréversible**.

2) Un gaz à une pression  $P_{\text{int}} = P_{\text{initial}}$  se détend contre une pression extérieure, ajustée progressivement de  $P_{\text{initial}}$  à  $P_{\text{final}}$  telle que  $P_{\text{final}} = P_{\text{ext}}$  du (1). La transformation est lente. C'est une **transformation réversible**. La pression finale du système est la même qu'en (1).

### • Réversibilité thermique

1) De l'eau à température ambiante,  $25^{\circ}\text{C}$ , placée dans un four à  $80^{\circ}\text{C}$ , subit une **transformation irréversible**.

2) La même quantité d'eau placée dans un four dont la température augmente progressivement de  $25^{\circ}\text{C}$  à  $80^{\circ}\text{C}$ , subit une **transformation réversible**. La transformation est lente. La température finale  $T_{\text{ext}}$  est la même.

La réversibilité est un concept idéal. Un processus réel est irréversible. Mais il peut s'approcher suffisamment des conditions de la réversibilité pour être considéré comme réversible.



**Sadi** Nicolas Léonard **Carnot**  
français 1796-1832

# 3. Travail d'un fluide en dilatation ou en compression

ou travail mécanique dû à une variation de volume

Convention: Le travail reçu par un système est le travail des forces extérieures.

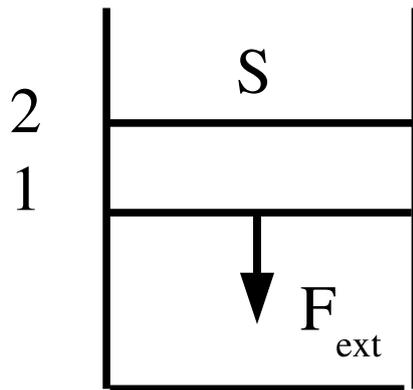
Tout travail ou chaleur reçu par le système est compté positivement.

**W, Q reçus par le système > 0**

1) La pression exercée sur le piston par le milieu extérieur est constante

le poids placé sur le piston a été retiré ou placé brutalement;

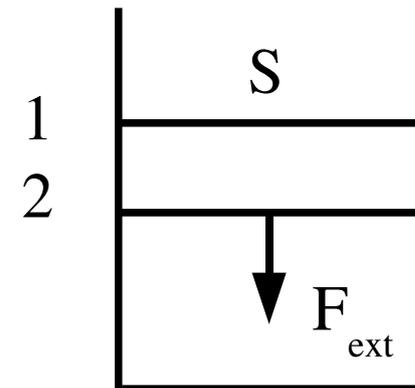
**la transformation est irréversible.**



$$\delta W = F_{\text{ext}} dx = P_{\text{ext}} \cdot S \cdot dx = P_{\text{ext}} \cdot dV \quad (dV > 0)$$

Le travail est fourni par le système contre  $F_{\text{ext}}$ , donc  $\delta W$  doit être  $< 0$ .

donc  **$\delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV$**        **$W_{\text{ir}} = -P \cdot \Delta V$**



$$\delta W = P_{\text{ext}} \cdot dV \quad (dV < 0)$$

Le travail est reçu par le système.  
donc  $\delta W > 0$

**$\delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV$**        **$W_{\text{ir}} = -P \cdot \Delta V$**

2) A chaque instant, la pression extérieure est ajustée à la pression intérieure

• Il existe une suite continue d'états d'équilibre mécanique.

La **transformation est réversible**.  $P_{\text{ext}} = P_{\text{int}}$  à chaque instant.

$$\delta W = - P_{\text{ext}} \cdot dV = - P_{\text{int}} \cdot dV = - (nRT/V) \cdot dV \quad \int \delta W = \int - (nRT/V) \cdot dV$$

## 4 Détente ou compression réversible et isotherme

$$\int_i^f \delta W = - nRT \int_i^f dV/V$$

$$\int_i^f dV/V = \ln V_f - \ln V_i = \ln (V_f / V_i) \quad \mathbf{W_r = - nRT \ln (V_f / V_i)}$$

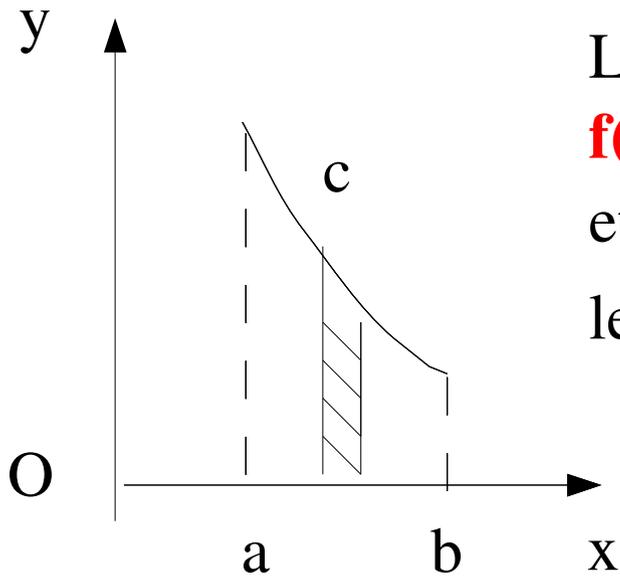
détente:  $W < 0$  le travail est fourni par le système

compression:  $W > 0$  le travail est reçu par le système

$W$  (écrit aussi  $\Delta W$ ) dépend de la manière dont la transformation a été effectuée.

$W$  n'est pas une fonction d'état. La notation  $\delta$  s'applique aux fonctions qui dépendent de la transformation, du chemin suivi.

## Complément mathématique:



La courbe c représente la fonction  $y = f(x)$

$f(x).dx = dA = \text{aire élémentaire}$  algébrique hachurée.

et  $\int_a^b f(x).dx = A = \text{aire comprise entre c, l'axe Ox et les droites d'équation } x=a \text{ et } x=b.$

$$f(x)=P \quad x=V \quad P=nRT/V$$

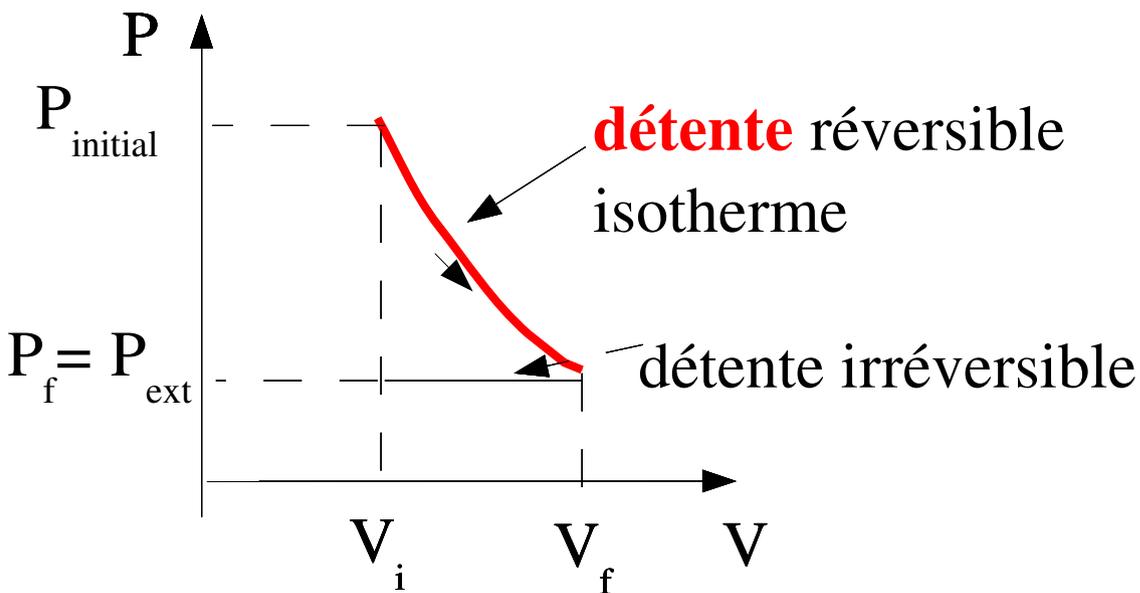
$$P=k/V = \text{hyperbole}$$

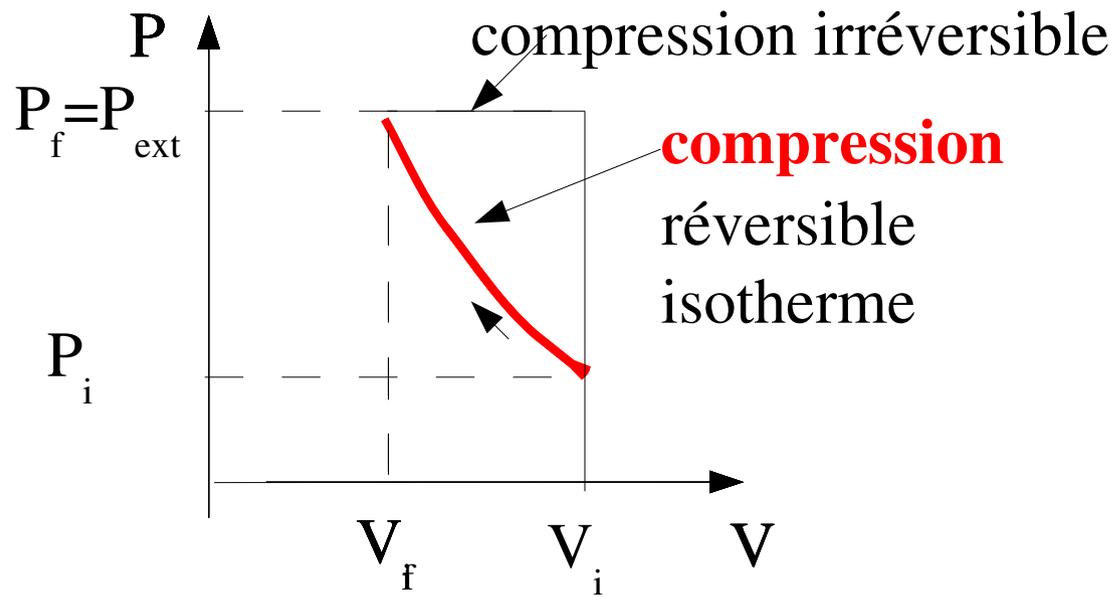
L'aire en dessous de la courbe représente:

$$|W_r| = |-nRT \ln(V_f/V_i)|$$

L'aire en dessous de la droite représente:  $|W_{ir}| = |-P. \Delta V|$

$$|W_r| > |W_{ir}|$$



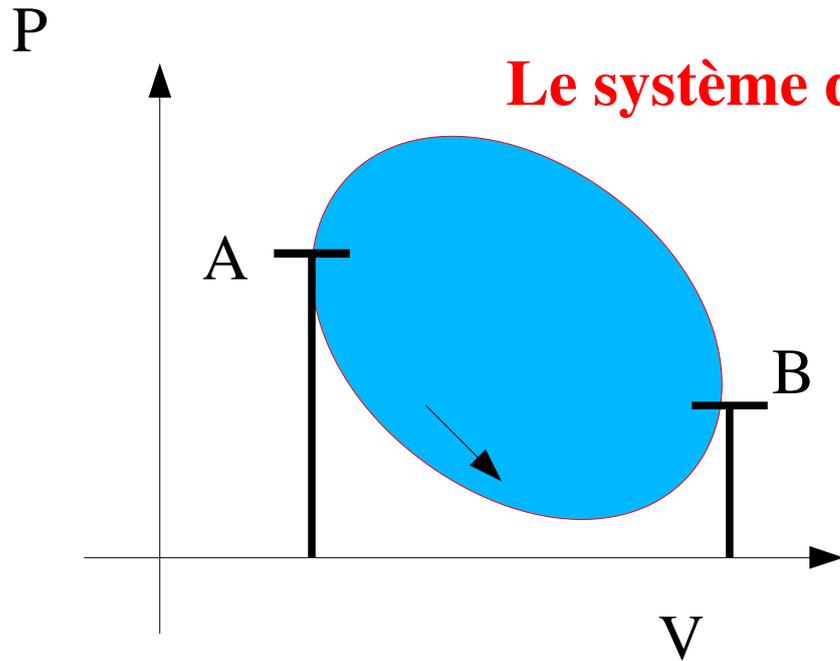


$f(x)=P \quad x=V \quad P=nRT/V$   
 L'aire en dessous de la courbe  
 représente:

$$|W_r| = |-nRT \ln(V_f/V_i)|$$

L'aire en dessous de la droite  
 représente:  $|W_{ir}| = |-P \cdot \Delta V|$

$$|W_r| < |W_{ir}|$$



**Le système décrit un cycle dans le sens trigonométrique**

AB (courbe inférieure): détente,  $W_1 < 0$

$|W_1| =$  aire sous l'arc AB

BA (courbe supérieure): compression,  $W_2 > 0$

$|W_2| =$  aire sous l'arc BA;  $|W_2| > |W_1|$

Le système a reçu un travail  $W = W_1 + W_2 > 0$

ou  $|W| = |W_2| - |W_1|$   $|W|$  représente l'aire du cycle

Si le cycle est décrit dans le sens anti-trigonom,  $W < 0$  et  $|W| =$  aire du cycle

Remarques:

Au cours d'une **détente isotherme** d'un gaz contre une résistance extérieure, le système doit recevoir de la chaleur pour maintenir une température constante. La transformation doit s'effectuer lentement pour permettre l'échange de chaleur. Elle est considérée comme réversible.

Au cours d'une **détente adiabatique** d'un gaz, aucun échange de chaleur n'a lieu avec le milieu extérieur. La température du système diminue. Lors d'une compression adiabatique, la température augmente.

Une transformation **monotherme** concerne un système mis en contact avec une seule source de chaleur.  $T_{\text{final}} = T_{\text{init}}$  mais les températures intermédiaires peuvent varier contrairement à la transformation **isotherme**.

# 5. Premier principe

Un principe ne se démontre pas. Il est vérifié par l'expérience.

- Systeme fermé

A tout système est associée une fonction d'état **U** appelée **énergie interne**. Au cours d'une transformation d'un état i à un état f, la variation d'énergie interne est:

$$\Delta U = W + Q$$

avec la convention, W, travail mécanique et Q, quantité de chaleur reçus par le système comptés >0 .

Pour une transformation élémentaire (dans laquelle les états i et f très proches):

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

C'est le **principe de conservation de l'énergie**. Si le contenu d'énergie  $\Delta U$ , d'un système augmente, il faut que cette énergie soit puisée dans le milieu extérieur.

- Systeme isolé: Il n'y a pas d'échange d'énergie (ni W, ni Q) avec le milieu ext:

**dU = 0**. L'énergie interne d'un système isolé se conserve:  **$U_{\text{UNIVERS}} = \text{cte}$**  .

- Systeme ouvert

Il apparaît une contribution liée au flux de matière.  **$dU = \delta W + \delta Q + dU_{\text{matière}}$**

## Expression mathématique:

U est une fonction d'état, elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Cette propriété est connue sous le nom de “**principe de l'état initial et de l'état final**”.

$\Delta U$  ne dépend que des états initial et final et  $dU$  est une différentielle exacte, c.a.d. qu'on peut évaluer  $\Delta U = \int_i^f dU = U_f - U_i$  en connaissant seulement les limites d'intégration.

Par contre,  $\delta W$  et  $\delta Q$  sont des différentielles inexactes.

$\delta W = - P_{\text{ext}} \cdot dV$        $W = - \int_i^f P \cdot dV$  ne peut pas être calculé en connaissant seulement les limites d'intégration, car l'intégrale dépend de la loi de variation de P avec V.

Si l'énergie interne  **$U(x,y,z\dots)$**  est exprimée en fonction des variables x,y, z... définissant l'état du système, on peut écrire  $dU$  sous la forme d'une différentielle totale exacte:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left( \frac{\partial U}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left( \frac{\partial U}{\partial z} \right)_{x,y} dz + \dots$$

$\left( \frac{\partial U}{\partial x} \right) =$  contribution apportée à la variation  $dU$  quand x varie.

## 6. Transformation à volume constant

C'est une transformation **isochore**

$$dU = \delta W + \delta Q_V = -P_{\text{ext}} \cdot dV + \delta Q_V \quad V = \text{cte} , dV = 0 \quad \text{et} \quad dU = \delta Q_V$$

$$\Delta U = Q_V$$

La variation d'énergie interne d'un système chimique est égale à la quantité de chaleur échangée à volume constant.

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

$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V =$  **capacité calorifique molaire à Vct, en  $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$**

à V ct.  $dU = C_V \cdot dT$  et  $\Delta U = \int C_V \cdot dT$

si  $C_V$  est indépendant de T sur l'intervalle  $\Delta T$  alors:

$$\Delta U = Q_V = C_V \cdot \Delta T$$

Plus rigoureusement:

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = C_{V,m} \quad J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

# 7. Transformation quand V varie

$$dU \neq \delta Q_V$$

- Une autre fonction d'état est définie: l'**enthalpie** :  **$H = U + PV$**

$P =$  Pression du système  $= P_{\text{int}}$

$U$  est une fonction d'état;  $P, V$  sont des variables d'état;  $H$  est une fonction d'état.

- $dH = dU + d(PV) = \delta W + \delta Q + P_{\text{int}} \cdot dV + VdP_{\text{int}}$

ou:  $H + dH = U + dU + (P + dP) \cdot (V + dV) = U + PV + dU + P \cdot dV + V \cdot dP + dP \cdot dV$

$$dH = -P_{\text{ext}} \cdot dV + \delta Q + P_{\text{int}} \cdot dV + VdP_{\text{int}}$$

Pour un système à  $P$  cte ( $dP = 0$ ) et en équilibre mécanique avec le milieu extérieur ( $P_{\text{ext}} = P_{\text{int}}$ ):  **$dH = \delta Q_P$**  et  **$\Delta H = Q_P$**

La variation d'enthalpie d'un système chimique est égale à la quantité de chaleur échangée à pression constante.

- Pour un gaz parfait:  $H = U + PV = U + nRT$   
 $dH = dU + RT.dn$

Au cours d'une transformation isotherme qui produit ou consomme du gaz:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g \cdot RT$$

$\Delta n_g$  est la variation du nombre de molécules de gaz.

- $(\partial H / \partial T)_P = C_P =$  **capacité calorifique molaire à P cte**,  $C_{P,m} =$  **en  $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$**

$$dH = (\partial H / \partial T)_P dT + (\partial H / \partial P)_T dP$$

à P ct.  **$dH = C_P \cdot dT$**  et  $\Delta H = \int C_P \cdot dT$

si  $C_P$  est indépendant de T sur l'intervalle  $\Delta T$  alors:

$$\Delta H = Q_P = C_P \cdot \Delta T$$

Quand l'intervalle  $\Delta T$  est petit,  $C_P$  est constant, sinon, il peut être exprimé à

l'aide d'une expression empirique du type:  $C_{P,m} = a + bT + cT^{-2}$

# 8. Relations entre les capacités calorifiques

$H = U + PV = U + nRT$  pour un gaz parfait

$$dH = dU + nRdT$$

$$dH = C_p dT \quad dU = C_v dT$$

$$\text{donc } C_p dT = C_v dT + nRdT$$

$$C_p - C_v = nR \quad \text{et} \quad C_{p,m} - C_{v,m} = R$$

**Coefficient d'expansion thermique isobare:**  $\alpha = (1/V) \cdot (\partial V / \partial T)_P$

**Coefficient de compressibilité isotherme:**  $\kappa = - (1/V) \cdot (\partial V / \partial P)_T$

$$C_p - C_v = (\alpha^2 / \kappa) \cdot TV$$

## 9. Relations aux dérivées partielles

- Soit une fonction  $f$  de  $x$  et  $y$ . Quand  $x$  et  $y$  varient de  $dx$  et  $dy$ ,  $f$  varie de  $df$ .

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}\right)$$

- Si  $x$  et  $y$  dépendent de  $z$ , quand  $x$  varie et  $z$  reste constant:

$$1) \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

$$2) \text{ inversion: } \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = 1 / \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

$$3) \text{ permutation: } \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = - \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

2) et 3) donnent la relation d'Euler:  $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$

# 10. Energie interne en fonction de T à P cte

Si on veut calculer U quand P = cte au lieu de V = cte, il faut calculer:

$$(\partial U / \partial T)_P$$

$$U = f(T, V) \quad dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV$$

$$dU = C_v dT + (\partial U / \partial V)_T dV \quad \text{avec } dV \neq 0$$

$$(\partial f / \partial x)_z = (\partial f / \partial x)_y + (\partial f / \partial y)_x (\partial y / \partial x)_z$$

on cherche  $(\partial U / \partial T)_P$  ?

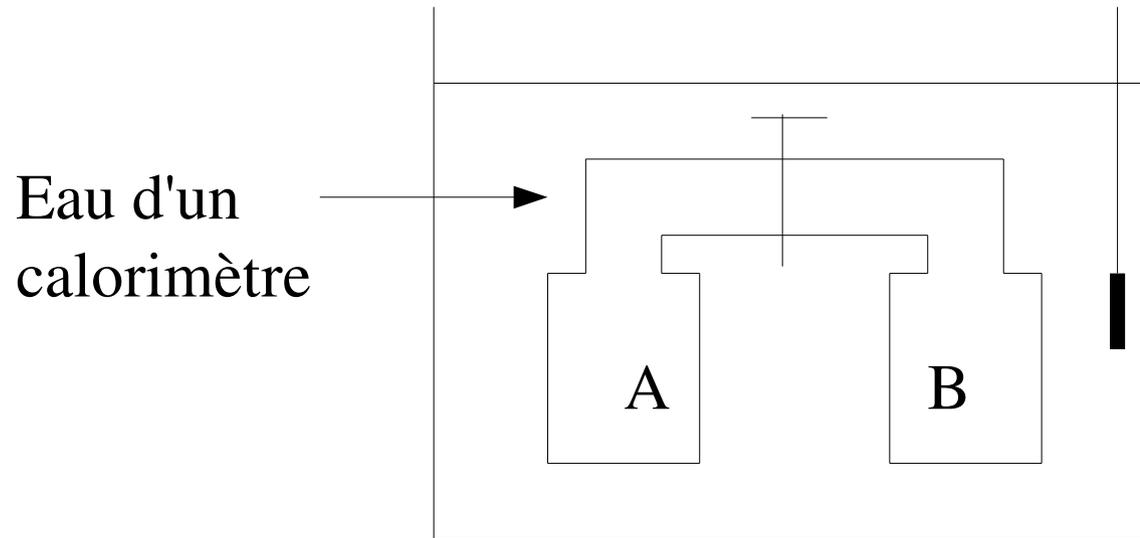
$$\begin{aligned} \text{si } x = T, \quad z = P, \quad y = V \quad (\partial U / \partial T)_P &= (\partial U / \partial T)_V + (\partial U / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_P \\ &= C_v + (\partial U / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_P \end{aligned}$$

coefficient d'expansion thermique isobare:  $\alpha = (1/V) \cdot (\partial V / \partial T)_P$

$$(\partial U / \partial T)_P = C_v + \alpha \cdot V \cdot (\partial U / \partial V)_T$$

# 11. Expérience de Joule ~1843

Elle consiste à observer la variation de température d'un gaz qui se détend dans le vide.



Etat initial: dans le compartiment A, de l'air sous  $P = 22 \text{ atm}$ . Dans B: le vide.

État final: le robinet est ouvert, l'air se détend contre du vide.

Aucune élévation de température de l'eau n'est observée. Il n'y a donc aucun échange de chaleur entre l'eau et l'air. Donc  $Q = 0$ . De plus, l'air ne fournit aucun travail contre le milieu extérieur, puisque  $P_{\text{ext}} = 0$ . Donc  $W = 0$  et  $\Delta U = W + Q = 0$

$$\Delta U = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

**dans la limite de précision de l'expérience**

**U ne change pas quand un gaz se détend de manière isotherme.**

James Joule a réalisé cette exp. avec un gaz réel ( $P=22\text{atm}$ ). Il aurait dû observer que  $T \downarrow$  indiquant le refroidissement du gaz lors de la détente. L'expérience ne fut pas précise.

[ Démonstration:

d'après la permutation:  $(\partial x / \partial y)_z = - (\partial x / \partial z)_y (\partial z / \partial y)_x$  :

$$(\partial U / \partial V)_T = - (\partial U / \partial T)_V \cdot (\partial T / \partial V)_U = - C_V \cdot (\partial T / \partial V)_U$$

Transformation isotherme:  $(\partial T / \partial V)_U = 0$  donc  $(\partial U / \partial V)_T = 0$

C'est une transformation qui est une détente adiabatique isotherme contre une pression extérieure nulle (cf paragr. Détente adiabatique irréversible). ]

# 12. Détente isotherme d'un gaz parfait

$(\partial U/\partial V)_T$  est une mesure de la variation de l'énergie interne accompagnant une variation de volume à température constante.

C'est une dérivée partielle qui a une valeur numérique et qui montre la contribution apportée à l'énergie interne quand  $V$  varie à température constante.

- Pour un **gaz réel**, il existe des interactions entre les molécules qui varient en fonction du volume. A  $T$  cte, l'énergie interne du gaz varie en fonction de  $V$ .

$$(\partial U/\partial V)_T \neq 0$$

ex: si il existe des répulsions intermoléculaires,  $U \downarrow$  quand  $V \uparrow$ .

- Pour un **gaz parfait**, il n'y a pas d'interactions intermoléculaires et  $U$  ne varie pas avec  $V$ :

$$(\partial U/\partial V)_T = 0$$

On écrit donc pour la détente isotherme d'un gaz parfait:

$$dU = (\partial U/\partial V)_T dV + (\partial U/\partial T)_V dT$$

$$T = \text{cte} \quad dT = 0 \quad \text{et} \quad (\partial U/\partial V)_T = 0 \quad \text{pour un gaz parfait}$$

donc  $dU = 0$  et

$$\Delta U = 0$$

# 13. Enthalpie en fonction de T à V cte

Si on veut calculer H quand V = cte au lieu de P = cte, il faut calculer:

$$(\partial H / \partial T)_V$$

$$H = f(T, P) \quad dH = (\partial H / \partial T)_P dT + (\partial H / \partial P)_T dP \quad \text{avec } dP \neq 0$$

$$(\partial f / \partial x)_z = (\partial f / \partial x)_y + (\partial f / \partial y)_x (\partial y / \partial x)_z$$

$$\text{avec } x=T \quad y=P \quad z=V \quad (\partial H / \partial T)_V = (\partial H / \partial T)_P + (\partial H / \partial P)_T (\partial P / \partial T)_V$$

$$(\partial H / \partial T)_V = C_P + (\partial H / \partial P)_T (\partial P / \partial T)_V$$

$$(\partial P / \partial T)_V = ?$$

$$\text{permutation: } (\partial x / \partial y)_z = - (\partial x / \partial z)_y (\partial z / \partial y)_x$$

$$\text{avec } x=P \quad y=T \quad z=V \quad (\partial P / \partial T)_V = - (\partial P / \partial V)_T \cdot (\partial V / \partial T)_P$$

$$\kappa = -(1/V) \cdot (\partial V / \partial P)_T \quad (\partial V / \partial P)_T = -\kappa \cdot V \quad (\partial x / \partial y)_z = 1 / (\partial y / \partial x)_z : (\partial P / \partial V)_T = -1 / \kappa \cdot V$$

$$\alpha = 1/V (\partial V / \partial T)_P \quad (\partial V / \partial T)_P = \alpha \cdot V$$

$$(\partial P / \partial T)_V = \alpha \cdot V / \kappa \cdot V = \alpha / \kappa$$

$$\text{donc: } (\partial H / \partial T)_V = C_P + (\alpha / \kappa) \cdot (\partial H / \partial P)_T$$

# 14. Détente adiabatique

gr. diabainein = traverser

adiabatique = pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur

Pour toute transformation adiabatique:

$$dU = \delta W + \delta Q \quad \delta Q = 0 \quad dU = \delta W = - P_e \cdot dV \quad (1)$$

$$dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV \quad (2)$$

$$(1) \quad W = \int_i^f dU$$

$$(2) \quad dU = (\partial U / \partial T)_V dT + 0 \quad \text{car } (\partial U / \partial V)_T = 0 \quad (\text{exp. Joule pour g.p.})$$

$$\text{donc } W = \int_i^f (\partial U / \partial T)_V dT = \int_i^f C_V dT$$

pour la plupart des gaz,  $C_V$  est indépendant de  $T$ ,  $\mathbf{W = C_V \cdot \Delta T}$

*Le travail effectué durant une détente adiabatique est proportionnel à la différence de température entre l'état initial et l'état final*

# 14.1 Détente adiabatique irréversible

• si  $P_e = 0$        $W = -P_e \cdot \Delta V = 0$     donc  $W = C_V \cdot \Delta T = 0$        $\Delta T = 0$

donc *la détente adiabatique contre  $P_e = 0$  est isotherme.*

• si  $P_e = \text{cte}$        $W = -P_e \cdot \Delta V = C_V \cdot \Delta T$     et       $\Delta T = -P_e \cdot \Delta V / C_V$

c'est la variation de température qui accompagne une détente adiabatique irréversible à P cte.

Rem. si  $P_e = \text{cte}$  et  $T = \text{cte}$        $W = -P_e \cdot \Delta V$

$$dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV$$

$$dU = 0 \quad (dT=0) \quad + \quad 0 \quad (\text{g.p.}) = 0$$

donc  $\Delta U = W + Q = 0$       et       $Q = +P_e \cdot \Delta V$

si adiabatique et isotherme:  $Q = 0$     donc  $\Delta V = 0$

( si pas adiabatique mais isotherme:  $Q = +P_e \cdot \Delta V$  )

## 14.2 Détente adiabatique réversible

$$dU = \delta W + \delta Q \quad \delta Q = 0 \quad dU = \delta W = -P_e \cdot dV$$

$$dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV = C_V dT$$

$$\text{donc } C_V dT = -P_e \cdot dV$$

$$\text{si réversible: } P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} = nRT / V \quad C_V dT = -nRT \cdot dV / V$$

$$T_f ? \quad C_V dT / T = -nR \cdot dV / V$$

$$C_V \int_i^f dT / T = -nR \int_i^f dV / V$$

$$C_V \ln(T_f / T_i) = -nR \ln(V_f / V_i)$$

$$\text{soit: } c = C_V / nR = C_{V,m} / R$$

$$\ln(T_f / T_i)^c = \ln(V_i / V_f) \quad \text{et} \quad (T_f / T_i)^c = (V_i / V_f) \quad T_f^c \cdot V_f = T_i^c V_i$$

$$T_f = T_i \cdot (V_i / V_f)^{1/c}$$

$$V \cdot T^c = \text{cte}$$

$$W = ? \quad W = C_V \cdot \Delta T$$

$$W = C_V \cdot (T_f - T_i) = C_V \cdot (T_i \cdot (V_i / V_f)^{1/c} - T_i) = C_V \cdot T_i \left( (V_i / V_f)^{1/c} - 1 \right)$$

$$c = C_{V,m} / R \quad \text{or} \quad C_{P,m} - C_{V,m} = R \quad C_{P,m} / C_{V,m} - 1 = R / C_{V,m}$$

$$\text{donc } 1/c = C_{P,m} / C_{V,m} - 1 \quad \text{avec } \gamma = C_P / C_V, \quad 1/c = \gamma - 1$$

$$W = C_V \cdot T_i \left( (V_i / V_f)^{\gamma-1} - 1 \right)$$

## Relation entre P et V ?

$$T_f = T_i \cdot (V_i / V_f)^{1/c} = T_i \cdot (V_i / V_f)^{\gamma-1} \quad \text{donc: } T_i / T_f = (V_f / V_i)^{1/c}$$

$$\text{g.p. } P_i V_i = nRT_i \quad P_f V_f = nRT_f \quad \text{donc: } P_i V_i / P_f V_f = T_i / T_f$$

$$\text{donc } P_i V_i / P_f V_f = (V_f / V_i)^{\gamma-1} \quad \text{et } P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$$

$$P V^\gamma = \text{cte}$$

$$V \cdot T^c = \text{cte}$$

$$P V^\gamma = \text{cte}$$

$$c = C_{V,m} / R$$

$$\gamma = C_{P,m} / C_{V,m}$$

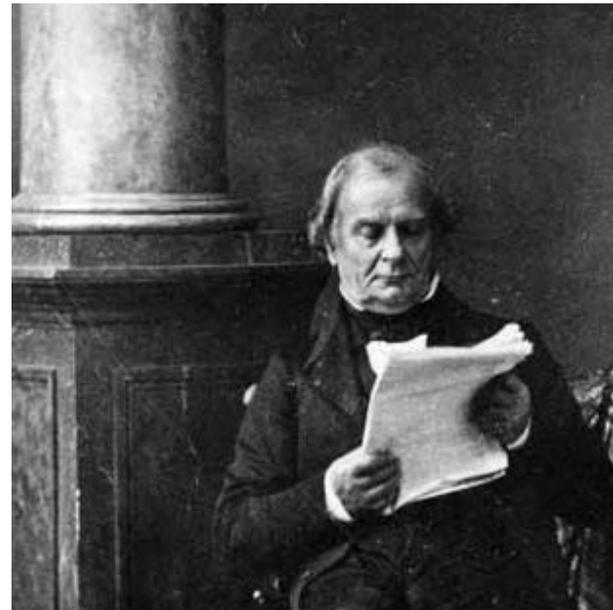
$$\gamma = 1/c + 1$$

# 15. Le cycle de Carnot et le diagramme (P,V) de Clapeyron

Sadi Nicolas Carnot, en 1824, a énoncé dans ses “Réflexions sur la puissance motrice du feu”, en raisonnant notamment par l'absurde, des théories sur “la production de la puissance motrice... due non à une consommation du calorique mais à son transport d'un corps chaud à un corps froid...La chaleur ne peut être une cause du mouvement qu'en vertu des changemens de volume ou de forme qu'elle fait subir aux corps”. Il a introduit la notion de réversibilité.

Ces théories ont été présentées en 1834 par Emile Clapeyron dans des diagrammes (pression-volume) dessinés dans son “Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur” . .

Benoît Paul **Emile Clapeyron**  
français 1799-1864



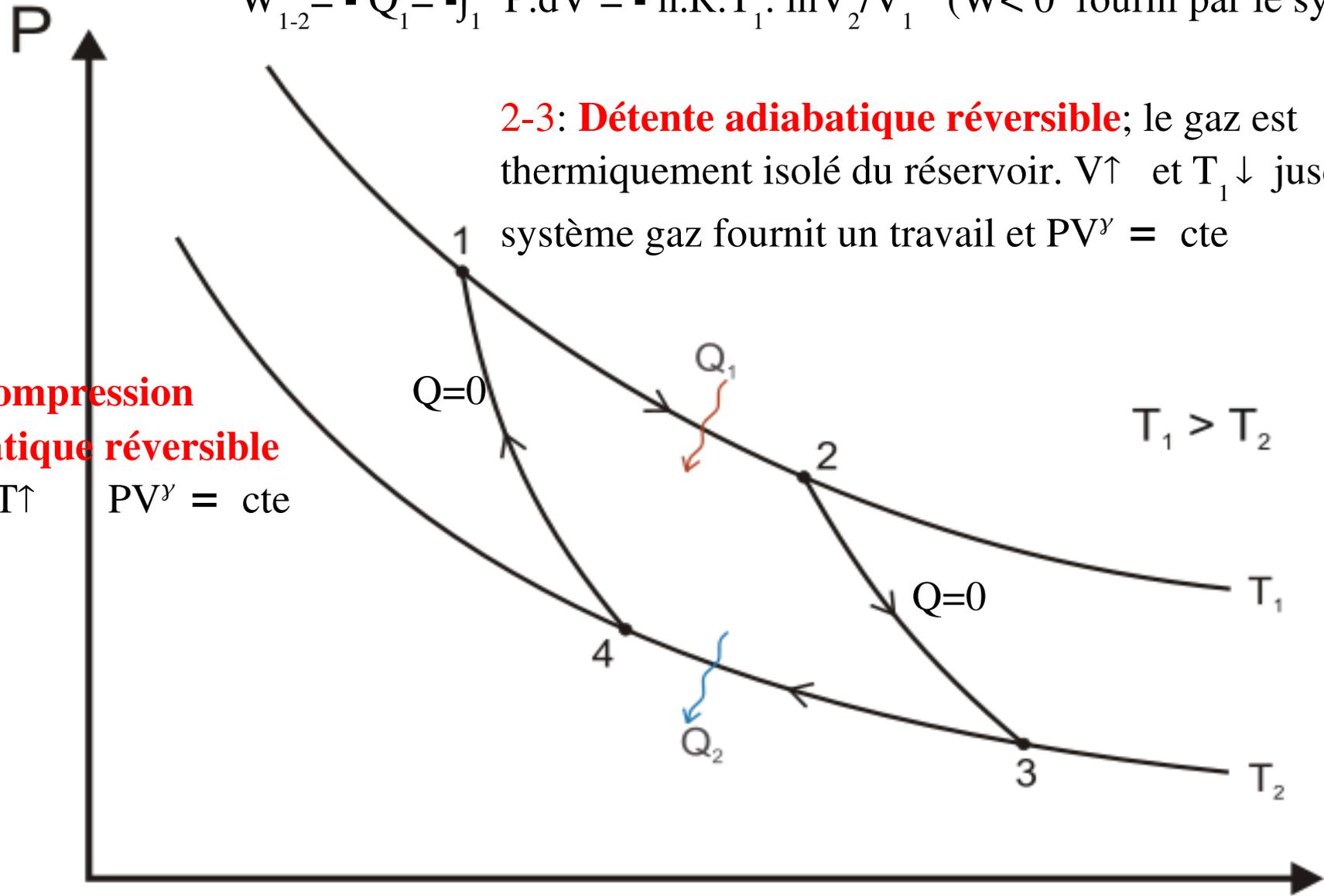
**1-2: Détente isotherme réversible** (infiniment lente selon Carnot) à  $T_1$ : le gaz absorbe une quantité de chaleur  $Q_1$  cédée par un réservoir (source chaude) à  $T_1$ ; g. p. isotherme:  $\Delta U = 0$ ;

$$W_{1-2} = -Q_1 = -\int_1^2 P.dV = -n.R.T_1 \cdot \ln V_2/V_1 \quad (W < 0 \text{ fourni par le système gaz})$$

**2-3: Détente adiabatique réversible**; le gaz est thermiquement isolé du réservoir.  $V \uparrow$  et  $T_1 \downarrow$  jusqu'à  $T_2$ . Le système gaz fournit un travail et  $PV^\gamma = \text{cte}$

**4-1: Compression adiabatique réversible**

$V \downarrow$   $T \uparrow$   $PV^\gamma = \text{cte}$



**3-4: Compression isotherme réversible** à  $T_2$ ; le gaz est en contact avec le réservoir froid; Il fournit  $Q_2$ ;  $W_{3-4} = -Q_2 = -\int_3^4 P.dV = -n.R.T_2 \cdot \ln V_4/V_3$  ( $W > 0$  reçu par le système gaz)