

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

V.1 Introduction

Le premier principe de la thermodynamique ce n'est rien d'autre que l'application du principe de la conservation d'énergie. Le premier principe de la thermodynamique définit la variation de l'énergie interne (ΔU) d'un système comme étant égale à la différence de quantité de chaleur (Q) échangée par le système et le travail (W) fournit ou reçu par le système.

V.2. Expression mathématique du 1^{er} principe

Si un système passe d'un état A vers l'état B : La variation de l'énergie interne (ΔU) est égale à la somme algébrique de la chaleur (Q) et du travail (W) :

$$\Delta U = U_B - U_A = Q + W$$

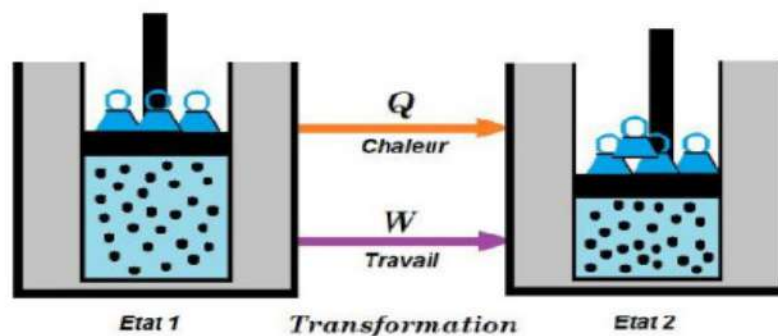


Figure V.1 Variation de l'énergie interne d'un système thermodynamique.

La variation de l'énergie interne (ΔU) ne dépend que de l'état initial (A) et l'état final (B), elle est indépendante du chemin suivi (U est une fonction d'état).

Pour une transformation infiniment petite, on utilise la notation :

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

- dU est une différentielle totale exacte (U est fonction d'état)
- δQ et δW désignent des quantités infiniment petites de chaleur et de travail (formes différentielles), W et Q ce ne sont pas des fonctions d'état.

$$\Delta U = Q + W$$

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

Lors d'un cycle de transformations on a :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0 \rightarrow W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = 0$$

➤ **Energie interne d'un système fermé**

$$\Delta U = U_F - U_I = U_1 - U_1 = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$$

➤ **Energie interne d'un système isolé**

Le système isolé n'échange aucune énergie avec le milieu extérieur ni du travail ni de quantité de chaleur, donc l'énergie interne est nulle. $Q = 0$ et $W = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$

V.3 Transformation isochore ($V = \text{constant}$)

La transformation isochore c'est une réaction qui s'effectue à volume constant.

$$\begin{aligned} V = C^{\text{ste}} &\Rightarrow V_1 = V_2 \\ &\Rightarrow \Delta V = 0 \\ &\Rightarrow W = 0 \\ &\Rightarrow \Delta U = Q_v = \int n c_v dT \end{aligned}$$

$$\Delta U = n c_v (T_2 - T_1)$$

Loi de Joule

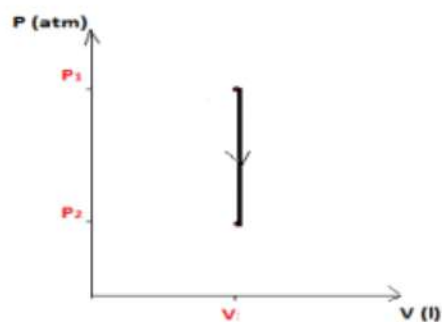


Diagramme de Clapeyron

V.4 Transformation isobare réversible ($P = \text{constante}$)

La transformation isobare c'est une réaction qui s'effectue à pression constante.

$$P = C^{\text{ste}} \Rightarrow P_1 = P_2$$

➤ **Le travail :**

$$W = \int -P dV \Rightarrow$$

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

➤ **La quantité de chaleur :**

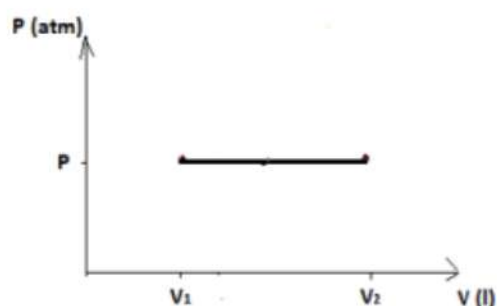
$$Q = \int n c_p dT \Rightarrow$$

$$Q_p = n c_p (T_2 - T_1)$$

➤ **L'énergie interne :**

$$\Delta U = Q + W \Rightarrow$$

$$\Delta U = n c_p (T_2 - T_1) - P (V_2 - V_1)$$

➤ **Diagramme de Clapeyron :**

V.5 Transformation isotherme réversible (T=constante)

La transformation isotherme c'est une réaction qui s'effectue à Température constante.

- **L'énergie interne :**

$$\Delta U = Q + W \quad \text{et} \quad \Delta U = \int n c_v dT \quad \Rightarrow \quad \Delta U = n c_v (T_2 - T_1)$$

$$T = \text{constante} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\Delta U = 0}$$

- **Le travail et la quantité de chaleur :**

$$\Delta U = Q + W = 0 \quad \Rightarrow \quad Q + W = 0 \quad \Rightarrow \quad Q = -W$$

$$W = \int -P dV$$

$$\text{On applique la relation des gaz parfait : } PV = nRT \quad \Rightarrow \quad P = nRT / V$$

$$W = \int - (nRT / V) dV = - nRT \int dV / V = - nRT (\ln V_2 - \ln V_1) = - nRT \ln (V_2 / V_1)$$

$$\boxed{W = nRT \ln (V_1 / V_2)}$$

$$Q = -W \quad \Rightarrow$$

$$\boxed{Q = nRT \ln (V_2 / V_1)}$$

- **Diagramme de Clapeyron:**

C'est l'équation de la courbe de transformation dans le plan P.V. appelé plan de Clapeyron.

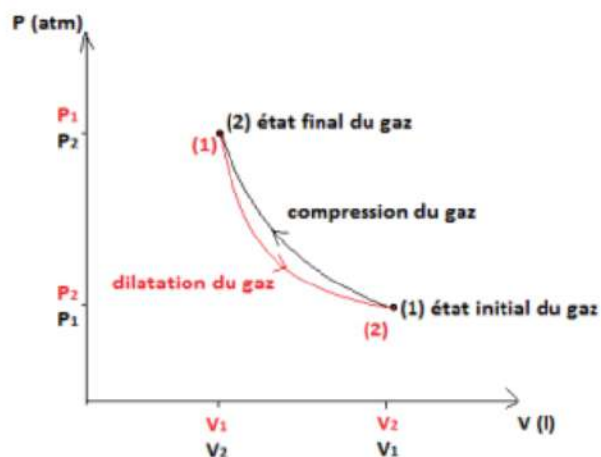
$$P = f(V) \Rightarrow P = \text{constante} / V$$

- **Compression d'un gaz :**

$$V_1 > V_2 ; P_2 > P_1$$

- **Dilatation d'un gaz :**

$$V_2 > V_1 ; P_1 > P_2$$



V.6 Relation entre C_p et C_v

$$\left. \begin{array}{l} \Delta U = Q + W \\ \Delta U = n c_v (T_2 - T_1) \\ Q = n c_p (T_2 - T_1) \\ W = -P (V_2 - V_1) \end{array} \right\} \Rightarrow n c_v (T_2 - T_1) = n c_p (T_2 - T_1) - P (V_2 - V_1) \quad (1)$$

$$\left. \begin{array}{l} PV = n RT \\ W = -P (V_2 - V_1) \end{array} \right\} \Rightarrow W = -n R (T_2 - T_1) \quad (2)$$

On remplace (2) dans (1) : $n c_v (T_2 - T_1) = n c_p (T_2 - T_1) - n R (T_2 - T_1)$

$$\Rightarrow c_v = c_p - R$$

$$\Rightarrow \boxed{C_p - C_v = R} \quad \text{Relation de MAYER}$$

On pose $\gamma = (C_p / C_v)$ qui est une constante.

• Valeurs de C_p et C_v :

Pour un gaz monoatomique : Exemple : H, O, N.	Pour un gaz diatomique : Exemple : H ₂ , O ₂ , N ₂ .	Pour un gaz polyatomique : Exemple : H ₂ SO ₄ , CO ₂ , SO ₂
$C_v = 3/2 R$ $C_p = 5/2 R$	$C_v = 5/2 R$ $C_p = 7/2 R$	$C_v = 3 R$ $C_p = 4 R$

V.7 Transformation adiabatique réversible ($Q=0$)

Au cours d'une transformation adiabatique, un système ne peut pas échanger de chaleur avec le milieu extérieur ($\delta Q = 0$) :

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta W = -P_{\text{ext}} dV$$

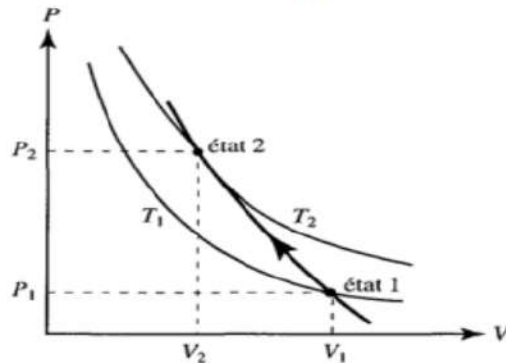
Or $\delta W_{\text{ad}} = n C_v dT$ avec n , nombre total de moles

$W_{\text{ad}} = n C_v \Delta T = n C_v (T_2 - T_1)$ si C_v conserve une valeur constante dans l'intervalle ΔT .

Pour une mole d'un gaz parfait

Pour une mole d'un gaz parfait

$$W_{ad} = C_v(T_2 - T_1) = \frac{C_v}{R}(P_2V_2 - P_1V_1)$$



Transformation adiabatique d'un gaz

Dans le cas d'une transformation réversible, nous pouvons écrire :

$$dU = \delta W = -PdV$$

soit

$$C_v dT = -\frac{RT}{V} dV$$

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

et après intégration

$$\ln T = -\frac{R}{C_v} \ln V$$

$$\ln \frac{T_1}{T_2} = -\frac{R}{C_v} \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{R}{C_v}}$$

et finalement

$$TV^{\left(\frac{R}{C_v}\right)} = \text{cte}$$

Posons $T = \frac{PV}{R}$ on obtient $\left(\frac{PV}{R}\right)V^{\frac{R}{C_v}} = \text{cste}$

Et par suite $PV^{\left(\frac{C_v+R}{C_v}\right)} = R\text{cste} = \text{cte}$

$C_v + R = C_p$ Relation de Mayer

donc $PV^{\left(\frac{C_p}{C_v}\right)} = \text{cte}$

ainsi $PV^\gamma = \text{cte}$ avec $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

Attention, cette relation n'est valable que pour la transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait.

On peut aussi décrire l'équation d'état des adiabatiques en fonction de température et volume ainsi que température en fonction de pression:

$$\text{On a : } P V = n R T \Rightarrow P = \frac{n R T}{V}$$

$$\begin{aligned} \text{On a aussi : } \quad & \frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma} \\ \Rightarrow \quad & \frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma} \\ \Rightarrow \quad & \frac{n R T_2}{V_2} V_2^\gamma = \frac{n R T_1}{V_1} V_1^\gamma \end{aligned}$$

$$\text{Donc : } \boxed{T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} = cste}$$

Ou bien :

$$\text{On a : } P V = n R T \Rightarrow V = \frac{n R T}{P}$$

Et :

$$\begin{aligned} \frac{P_2}{P_1} &= \frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma} \\ \Rightarrow P_2 (nR)^\gamma \frac{T_2^\gamma}{P_2^\gamma} &= P_1 (nR)^\gamma \frac{T_1^\gamma}{P_1^\gamma} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma = P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma$$

$$\Rightarrow \boxed{P^{1-\gamma} T^\gamma = cte}$$

- Calcul du travail :

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV$$

On a :

$$dU = dQ + dW = dW ; (dQ = 0)$$

Donc :

$$dW = dU = n C_v dT$$

$$\Rightarrow W_{12} = \int_1^2 dU = - \int_1^2 n C_v dT = n C_v \int_1^2 dT = n C_v \Delta T$$

On a :

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma \text{ et } C_p - C_v = R$$

$$\Rightarrow \gamma C_v - C_v = R$$

$$\Rightarrow C_v(\gamma - 1) = R$$

$$\Rightarrow \boxed{C_v = \frac{R}{(\gamma - 1)}} \quad \text{et} \quad \boxed{C_p = \gamma C_v = \frac{\gamma R}{(\gamma - 1)}}$$

Donc :

$$W_{12} = - \int_1^2 n C_v dT = n C_v \int_1^2 dT = n C_v \Delta T = \frac{n R}{(\gamma - 1)} (T_2 - T_1)$$

$$\boxed{W_{12} = \frac{n R T_2 - n R T_1}{(\gamma - 1)} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{(\gamma - 1)}}$$

- Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie :

$$\Delta U = n C_v (T_2 - T_1) = W_{12}$$

$$\Delta H = Q_p = n C_p (T_2 - T_1)$$

On a: $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$; alors $C_p = \gamma C_v$

Donc ;

$$\Delta H = \gamma n C_v (T_2 - T_1) = \gamma \Delta U$$

V.8 Enthalpie H

L'enthalpie est une fonction d'état utilisée pour décrire les transformations isobares (pression constante) de systèmes fermés.

Pour une évolution entre deux états 1 et 2 :

$$\Delta U = Q - P \Delta V$$

$$U_2 - U_1 = Q - P V_2 + P V_1 \Rightarrow Q = (U_2 + P V_2) - (U_1 + P V_1)$$

(EF) (EI)

$$Q = \Delta(U + P V)$$

La quantité de chaleur échangée correspond donc à la variation d'une nouvelle grandeur ($U + P V$). On appelle cette grandeur **l'enthalpie H** (en joule).

$$H = U + P V$$

$$\delta Q = dH = dU + d(PV) = dU + P dV \quad \text{car } P = \text{cte}$$

Et pour une transformation finie : $Q = \Delta H = \Delta U + P \Delta V$

Cette relation est générale et peut donc être appliquée aux transformations réversibles comme aux transformations irréversibles.