

Chapitre III

Introduction à la Thermodynamique

-Partie 2-

Enseignant : Ismail DAOUD

3. Premier principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique dit aussi principe de *conservation d'énergie*, car l'énergie peut *se transformer* dans une forme ou une autre, mais ne peut être créée, ni détruite ; il y a conservation de l'énergie.

✓ L'énergie d'un système *isolé* reste constante ($\Delta U = 0$).

L'énergie d'un système *non isolé* peut varier par suite d'échange d'énergie (Q, W) avec le milieu extérieur, alors le système évolue d'un état d'équilibre initial (**1**) à un autre état d'équilibre final (**2**): on dit que le système a subi une transformation. Il ne dépend pas du chemin suivi pour passer de l'état initial à l'état final (principe de l'état initial et de l'état final).

✓ La variation d'énergie interne du système en cours d'une transformation est égale à la somme algébrique des énergies échangées $W + Q$.

Enoncé : « *Au cours d'une transformation quelconque d'un système non isolé, la variation de son énergie interne est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, par transfert thermique (chaleur) et transfert mécanique (travail)* ».

3.1. Expression de l'énergie interne et de l'enthalpie

3.1.1. Energie interne (U)

Le premier principe de la thermodynamique relie la chaleur échangée par le système au travail et à la variation de l'énergie interne ΔU de ce système.

ΔU est la variation de l'énergie interne du système lorsqu'il passe par l'état 1 à un état 2.

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

L'énergie interne est une fonction d'état de même pour W et Q .

$$\Delta U = W + Q$$

$\Delta U > 0$: le système reçoit de l'énergie.

$\Delta U < 0$: le système cède de l'énergie.

Pour une transformation infinitésimale : $dU = W + Q$

3.1.2. Enthalpie (H)

La fonction enthalpie correspond à l'énergie totale d'un système thermodynamique. Elle comprend l'énergie interne (U) du système, à laquelle est additionné le travail que ce système doit exercer contre la pression extérieure pour occuper son volume.

$$H = U + PV$$

C'est une énergie exprimée en [Joules] ou en [calories]
C'est aussi une **fonction d'état**, comme l'énergie interne.

L'enthalpie est une potentielle thermodynamique. Il s'agit d'une fonction d'état qui est une grandeur extensive. La variation d'enthalpie correspond à la chaleur absorbée (ou dégagée), lorsque le travail n'est dû qu'aux forces de pression. Dans ce cas, la variation d'enthalpie est positive ou négative dans le cas où la chaleur est libérée.

On a déjà vu que pour une transformation infinitésimale : $dU = Q + W$

$$\text{Or : } dU = dQ - PdV$$

$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP$$

$$dH = dQ - PdV + PdV + VdP \quad \Rightarrow \quad dH = dQ + VdP$$

a. Transformations à volume constant (réactions isochores) : Q_v

$$dU = dQ \quad (dV = 0, \text{ donc } dW = 0)$$

$$U = Q = mC_v T = Q_v$$

$$C_v = (dU/dT)_v$$

C_v : Capacité calorifique à volume constant (voir chapitre III-partie 1)

b. Transformations à pression constante (réactions isobares) :

$$dH = dQ \quad (dP=0)$$

$$H = Q = mC_p T$$

$$C_p = (dH/dT)_p$$

C_p : Capacité calorifique à pression constante (voir chapitre III-partie 1).

c. Relation entre C_p et C_v (relation de MAYER):

$$\text{Sachant que : } dH = dU + d(PV)$$

$$\text{Et que : } dH = Q_p = nC_p dT \quad \text{et} \quad dU = Q_v = nC_v dT$$

Donc : $nC_p dT = nC_v dT + d(PV)$

Et : $PV = nRT$;

Donc : $nC_p dT = nC_v dT + d(nRT) = nC_v dT + nRdT$

On aura la relation de MAYER : $C_p - C_v = R$

d. Les transformations réversibles

Représentation dans un diagramme de CLAPEYRON (P,V) et calcul de W, Q, U et H.

Dans les paragraphes qui suit de ce chapitre, on a va étudier les quatre transformations (isotherme, isochore, isobare et adiabatique).

Transformation isochore (V = cste)

Etat initial \longrightarrow Etat final
 (T_1, V_1, P_1) ($T_2, P_2, V_2 = V_1 = V$)

$PV = nRT$
 $V = C^{ste}$

a) Calcul

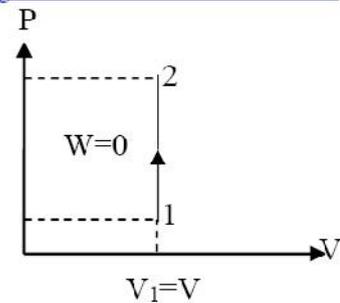
$W = 0$

$dU = n c_v dT$, $\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} c_v dT = n c_v (T_2 - T_1)$; $c_v \neq c_v(T)$

$dH = n c_p dT$, $\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = n c_p (T_2 - T_1)$; $c_p \neq c_p(T)$

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

b) Diagramme de CLAPEYRON



Transformation isotherme (T= cste)

Etat initial \longrightarrow Etat final
 (T_1, V_1, P_1) ($P_2, V_2, T_2 = T_1 = T$)

$PV = nRT = C^{ste}$
 soit : $P = \frac{constante}{V}$ (hyperbole)

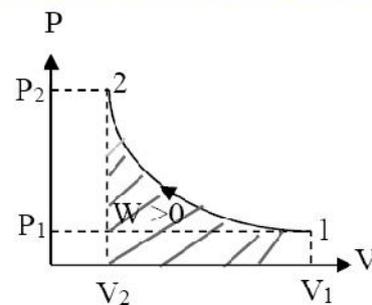
a) Calcul

$W > 0$, $W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$, $W = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$

$\Delta U = 0$; $\Delta H = 0$ (loi de Joule) $W > 0$

$\Delta U = Q + W = 0$ d'où : $Q = -W$

b) Diagramme de CLAPEYRON



Transformation isobare (P = cste)

Etat initial \longrightarrow Etat final PV = nRT
 (T₁, V₁, P₁) (T₂, V₂, P₂ = P₁ = P) P = C^{ste}

a) Calcul

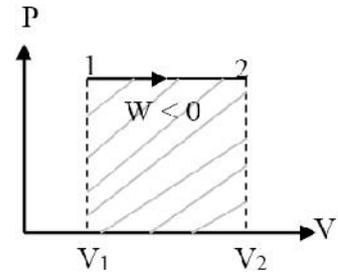
b) Diagramme de CLAPEYRON

$$\delta W = -P dV \quad W = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_1 - V_2)$$

$$dU = n c_v dT, \quad \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} c_v dT = n c_v (T_2 - T_1); \quad c_v \neq c_v(T)$$

$$dH = n c_p dT, \quad \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = n c_p (T_2 - T_1); \quad c_p \neq c_p(T)$$

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



Transformation adiabatique réversible (dQ = 0)

Etat initial \longrightarrow Etat final
 (T₁, V₁, P₁) (P₂, V₂, T₂)

La transformation adiabatique est caractérisée par $\delta Q = 0$, il en résulte : $dU = \delta W$

$$n c_v dT = -P dV \quad \text{ou bien : } n c_v dT + P dV = 0$$

$$\text{or : } c_p - c_v = R \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v} \quad \text{on tire : } c_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$\text{Par suite : } \frac{nR}{\gamma - 1} dT + P dV = 0 \quad \text{avec : } d(PV) = P dV + V dP = nR dT$$

On montre que : $\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$ c'est la différentielle logarithmique de la relation:

$$\mathbf{PV^\gamma = C^{ste}}$$

En utilisant les variables (T, V) ou (T, P), on obtient les relations :

$$\mathbf{TV^{\gamma-1} = C^{ste}} \quad \text{ou}$$

$$\mathbf{TP^{1-\gamma} = C^{ste}}$$

a) Calcul

$$PV^\gamma = C^{ste} \quad \text{soit : } P = \frac{C^{ste}}{V^\gamma}$$

$$Q = 0$$

$$\Delta U = nc_v(T_2 - T_1)$$

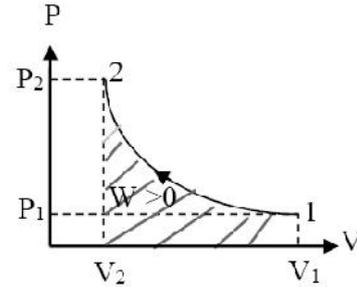
$$\Delta H = nc_p(T_2 - T_1) = \gamma \Delta U$$

$$W = \Delta U = nc_v(T_2 - T_1) = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

$$\text{soit : } W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

Remarque: comme $\gamma > 1 \Rightarrow \left(\frac{dP}{dV}\right)_{adiabatique} > \left(\frac{dP}{dV}\right)_{isotherme}$

b) Diagramme de CLAPEYRON



Application :

Un mélange (air-essence) subit une transformation de l'état (1) à l'état (2) suivant trois chemins différents (a, b et c) avec :

La 1ère transformation est isochore puis isobare (chemin a), la 2ème est isobare puis isochore (chemin b) et la 3ème est telle que $PV = cste$ (chemin c).

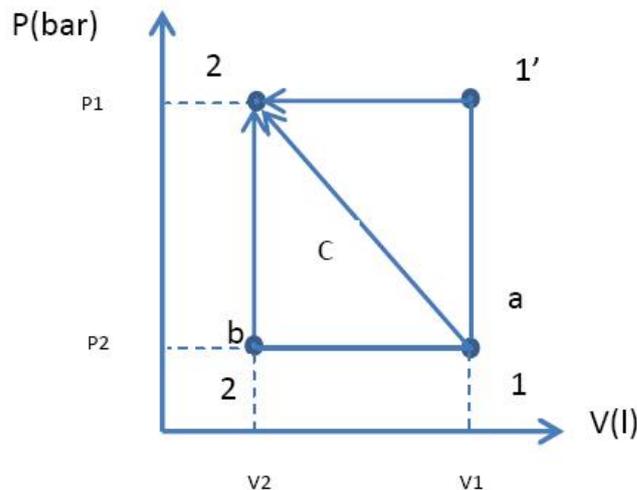
Etat (1) : $P_1 = 1 \text{ bar}$; $V_1 = 3 \text{ l}$

Etat (2) : $P_2 = 3 \text{ bar}$; $V_2 = 1 \text{ l}$

- 1) Représenter les trois transformations en coordonnées de Clapeyron.
- 2) Calculer ΔU entre l'état (1) et l'état (2).
- 3) Calculer le travail dans les trois cas et déduisez les chaleurs échangées; sont-elles reçues ou cédées par le système?

Solution :

1/ $P = f(V)$: Diagramme de Clapeyron



2/ Calculer U ?

U : ne dépend pas du chemin suivi car c'est une fonction d'état ;

donc: $U = Q = nC_p T = 0 J$ (selon le chemin C ou la transformation est isotherme)

3/ Calculer les travaux au cours des trois chemins (a, b et c) :

- Pour le chemin (a) :

$$W_a = W_{11'} + W_{1'2} = -P_2(V_2 - V_{1'})$$

$$W_{11'} = 0 \text{ (isochore) et } W_{1'2} \text{ (isobare)}$$

$$W_a = -P_2(V_2 - V_{1'}) = -P_2(V_2 - V_1) = P_2(V_1 - V_2) \Rightarrow W_a = 3 \cdot 10^5 (3-1)10^{-3} = 600 J$$

- Pour le chemin (b) :

$$W_b = W_{12'} + W_{2'2} = -P_1(V_2 - V_1)$$

$$W_{2'2} = 0 \text{ (isochore)}$$

$$W_b = -P_1(V_2 - V_1) = -P_1(V_2 - V_1) = P_1(V_1 - V_2) \Rightarrow W_b = 10^5 (3-1)10^{-3} = 200 J$$

- Pour le chemin (c) :

$$W_c = - \int_1^2 P dV = - \int_1^2 n R T \frac{dV}{V} = n R T \ln \frac{V_1}{V_2} = P_1 V_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\Rightarrow W_c = 10^5 \cdot 3 \cdot 10^{-3} \ln 3 = 327 J$$

Les quantités de chaleur pour les chemins a, b et c :

Puisque : $U = 0$ donc ; $W = -Q$

et : $Q_a = -600 J < 0$; $Q_b = -200 J < 0$; $Q_c = -327 J < 0$; c'est des chaleurs perdues.

Remarque :

D'après cet exercice, on prouve qu'effectivement la variation de l'énergie interne est une fonction d'état qui ne dépend que de l'état initial et l'état final, par contre le travail et la quantité de chaleur ne sont pas des fonctions d'état qui dépend réellement du chemin suivi.