### Premier principe de la thermodynamique

# Table des matières

1	Notion d'une grandeur conservative				
	1.1	Bilan	d'une grandeur extensive		
	1.2	Conse	ervabilité		
2	Premier principe de la thermodynamique				
4	2.1	Energ	ie d'un système thermodynamique		
		2.1.1	Energie cinétique du système		
		2.1.2	Energie totale-Energie interne		
4	2.2	Enone	cé du premier principe		
		2.2.1	Principe de conservation		
		2.2.2	Premier principe pour un système fermé en mouvement		
		2.2.3	Premier principe pour un système fermé macroscopiquement au		
			repos (Enoncé habituel du premier principe)		
		2.2.4	Principe d'équivalence		
		2.2.5	Expression différentielle du premier principe		
3	Travail des forces de pression				
;	3.1	Pressi	on extérieure $P_e$		
;	3.2		il élémentaire des forces de pression		
,	3.3	Travai	il d'une force extérieur		
,	3.4	Cas d	'une transformation infiniment lente		
,	3.5		sentation graphique		
,	3.6	_	'une transformation brutale		
4 ′	Trai	nsferts	s thermiques		
	4.1		ipe de calcul		
4	4.2		formations particulières		
		4.2.1	Transformation isochore		
		4.2.2	Transformation monobare-Enthalpie H		
		4.2.3	Transformation adiabatique		
4	4.3	_	cités thermiques d'un système monophasé		
	1.0		Choix du couple $(T, V)$ pour un gaz		
		4.3.2	Choix du couple $(T, P)$ pour un gaz		
		4.3.3	Cas d'un état condensé		
		4.0.0	Cas a un coat condense		
5	Dét	entes	dans les gaz		
į	5.1	Déten	te de Joule-Gay-Lussac		
ļ	5.2	Déten	te de Joule-Kelvin		

# 1 Notion d'une grandeur conservative

### 1.1 Bilan d'une grandeur extensive

Soit X une grandeur extensive du système, fonction d'état des variables d'état indépendantes choisies pour décrire le système .

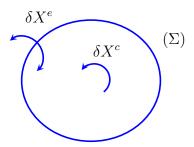
• Une transformation élementaire de X entre les instants t et t+dt s'écrit sous la forme

$$dX = X(t + dt) - X(t)$$

Il s'agit d'une différentielle exacte

La variation de X est due au :

- ▶ Phénomène d'échange : transfert de la grandeur entre le système et le milieu extérieur ,noté  $\delta X^e$  à travers la surface  $\Sigma$
- ▶ Phénomène de création interne propre au système noté  $\delta X^c$  (terme d'irreversibilité)



 $\delta X^e$  et  $\delta X^c$  sont algébriques :

- $\delta X^e > 0$  si la grandeur est reçue par le système
- $\delta X^e < 0$  si la grandeur est fournie par le système
- $\delta X^c > 0$  si la grandeur est crée
- $\delta X^c < 0$  si la grandeur est détruite

$$dX = \delta X^e + \delta X^c$$

• Pour une transformation finie entre deux états A et B

$$\Delta X_A^B = X_B - X_A = X_{A \to B}^e + X_{A \to B}^c$$

X est une fonction d'état ne dépend pas du chemin suivi

 $X^e$  et  $X^c$  ne sont pas des fonctions d'état, ils dépendent du chemin suivi

• Remarque : La notation  $\Delta X$  (ou dX) rappelle que X est différentiel totale donc fonction d'état

 $\delta X$ : petite quantité de X n'est pas une différentiel totale

• Exemple: Population du maroc

X : population du maroc

 $X^e$ : le nombre de personnes immigrants :  $\left\{ \begin{array}{l} X^e > 0 : \text{ personnes entrant au maroc} \\ X^e < 0 : \text{ personnes quittant le maroc} \end{array} \right.$ 

Donc finalement

$$\Delta X = X^c + X^e$$

#### 1.2 Conservabilité

Une grandeur X est dite conservative si le terme de création est nul

X est conservative 
$$\Rightarrow X^c = 0 \Rightarrow \Delta X = X^e$$

X se conserve si 
$$\Delta X = 0$$

### •Exemples:

- la masse m en mécanique est conservative
- l'énergie mécanique :  $\frac{dE_m}{dt} = W(\overrightarrow{F}_{int}^{nc}) + W(\overrightarrow{F}_{ext}^{nc}) \Rightarrow dE_m = \delta E^c + \delta E^e$  donc l'énergie mécanique n'est pas conservative  $\Rightarrow$  la nécessité d'introduire une grandeur énergétique qui est conservative c'est le but du premier principe de la thermodynamique

#### Premier principe de la thermodynamique 2

#### 2.1Energie d'un système thermodynamique

#### 2.1.1 Energie cinétique du système

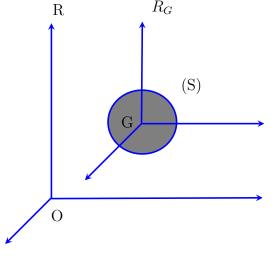
La vitesse d'une molécule  $\overrightarrow{V}_i = \overrightarrow{V}_i(R)$  se décompose

$$\overrightarrow{V}_i = \overrightarrow{V}_i^*(R_G) + \overrightarrow{V}(G/R)$$

 $\overrightarrow{\overrightarrow{V}}_G$ : vitesse d'ensemble  $\overrightarrow{V}_i^*$ : vitesse d'agitation désordonné

L'énergie cinétique du système (S)

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} mV_i^2 = \frac{1}{2} NmV_G^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} mV_i^{*2}$$



$$E_c = E_{Cmicro} + E_{Cmacro}$$

- • $E_{Cmicro} = \frac{1}{2} \sum_{i}^{N} mV_{i}^{*2}$ :énergie cinétique microscopique d'agitation thermique
- • $E_{Cmacro} = \frac{1}{2}NmV_G^2$ : énergie cinétique macroscopique (mouvement d'ensemble)
- Energie potentiel du système

L'énergie potentiel du système thermodynamique s'écrit sous la forme :

$$E_p = E_{pint} + E_{pext}$$

- $E_{pint}$ : énergie potentiel d'interaction moléculaire (mutuelle)
- $E_{pext}$ : énergie potentiel d'interaction avec l'extérieur

### 2.1.2 Energie totale-Energie interne

L'energie totale du système thermodynamique s'écrit sous la forme

$$E = E_{Cmicro} + E_{Cmacro} + E_{pint} + E_{pext}$$

On définit l'énergie mécanique du système thermodynamique comme

$$E_m = E_{Cmacro} + E_{pext}$$

L'énergie interne du système thermodynamique

$$U = E_{Cmicro} + E_{pint}$$

$$E = E_m + U$$

### 2.2 Enoncé du premier principe

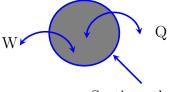
### 2.2.1 Principe de conservation

Enoncé: L'énergie totale d'un système thermodynamique fermé est conservative

Donc il y a absence de création interne de l'énergie .

### 2.2.2 Premier principe pour un système fermé en mouvement

Considérons un système thermodynamique fermé . Il échange l'energie avec l'extérieur sous deux formes :



Système thermo

- Le travail W des forces extérieurs non conservatives (forces de pression)
- Le transfert thermique Q : interactions microscopiques dans la zone de contact avec l'extérieur .

Enoncé : La variation de l'énergie totale entre deux états A et B ne dépend que des états A et B et égale à  $(W+Q)_A^B$ 

$$\Delta E = E_B - E_A = (W + Q)_A^B$$

# 2.2.3 Premier principe pour un système fermé macroscopiquement au repos (Enoncé habituel du premier principe)

$$\Delta E = \Delta (U + E_{pext} + E_{Cmacro}) = \Delta U + \Delta E_{pext} + \Delta E_{Cmacro}$$

$$\Delta E_{pext} = 0$$
 car  $E_{pext}$  reste constante.

$$\Delta E_{Cmacro} = 0$$
 car le système est au repos

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

Enoncé : Pour un système fermé macroscopiquement au repos,il existe une fonction d'état extensive U appelée énergie interne telle que lors d'une transformation de ce système ,sa variation est égale à la somme du travail W et du transfert thermique échangés avec l'extérieur .

$$\Delta U = W + Q$$

### 2.2.4 Principe d'équivalence

Pour un système thermodynamique fermé macroscopiquement au repos effectuant un cycle de transformations qui le ramene à son état initial :  $\Delta U_A^A = (W+Q)_A^A = 0$  donc

$$W = -Q$$

Donc on peut transformer le tranvail en énergie thermique et réciproquement Autrement, le travail et l'énergie thermique sont deux formes énergétiques équivalentes au niveau du premier principe d'où le nom principe d'équivalence .

### 2.2.5 Expression différentielle du premier principe

Pour un système fermé macroscopiquement au repos subissant une évolution élementaire entre deux états voisins

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

dU:<br/>différentielle totale exacte : U ne dépend pas du chemin suivi<br/>  $\delta W, \delta Q$ : formes différentielles non totales : W et Q dépendent du chemin suivi .

# 3 Travail des forces de pression

### 3.1 Pression extérieure $P_e$

Dans une transformation quelconque d'un système thermodynamique, la pression P dans un fluide n'est pas nécessairement uniforme, car ce fluide est hors état d'équilibre d'où la nécessité de travailler avec la pression extérieure .

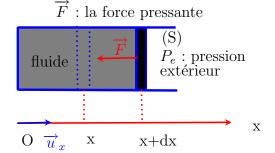
• Exemples

 $P_0$  pression atmosphèrique  $P_0$  Fluide  $P_0$  Piston de (m) et de section  $P_0$  Fluide  $P_0$ 

- Cas n°1 : la force extérieure est  $F_{ext} = P_0 S$  donc  $P_e = P_0$
- Cas n°2 :  $F_{ext} = F_{op} + P_0 S$  donc  $P_e = P_0 + \frac{F_{op}}{S}$  $F_{op}$  : force exercée par un opérateur sur le piston
- Cas  $n^3$ :  $F_{ext} = mg + P_0 S$  donc  $P_e = P_0 + \frac{mg}{S}$

### 3.2 Travail élémentaire des forces de pression

x : position initiale du piston de surface S le piston effectue un déplacement de dx lors d'une transformation élémentaire x + dx: position finale du piston



• Travail élementaire du force pressante

$$\delta W = \overrightarrow{F}.dx.\overrightarrow{u}_x = (-P_e.S.\overrightarrow{u}_x)dx\overrightarrow{u}_x = -P_e.S.dx \text{ avec } dV = S.dx$$

$$\delta W = -P_e.dV$$

dV : variation algébrique élementaire du volume occupé par le fluide  $\delta W$  : quantité algébrique

- $\delta W < 0$  : le fluide se détend (dV > 0,V augmente),il fournit du travail au milieu extérieur
- $\delta W>0$  : le fluide est comprimé (dV<0,V diminue),<br/>le système reçoit du travail du milieu extérieur

Généralisation : la relation  $\delta W = -P_e.dV$  se généralise au cas d'un fluide délimité par une surface (S) quelconque, subissant une pression extérieur uniforme  $P_e$ .

### 3.3 Travail d'une force extérieur

Supposons que le volume du fluide évolue de  $V_1$  à  $V_2$  au cours d'une transformation caractérisée par la pression extérieur  $P_e$ . Le travail correspondant :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \delta W = \int_{V_1}^{V_2} -P_e dV$$

• transformation monobare :  $P_e = cte \text{ donc}$ 

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

• transformation isochore : V = cte

$$W = 0$$

### 3.4 Cas d'une transformation infiniment lente

Pour une transformation infiniment lente :  $P = P_e$  donc  $\delta W = -PdV$ 

$$W = -\int_{A}^{B} P dV$$

• Exemple n°1 : considérons un gaz se trouvant à l'intérieur d'une enceinte, fermé par un piston de masse négligeable et dont les parois diathermanes (elles permettent les échanges thermiques du système avec l'extérieur). Ce gaz subit une transformation infiniment lente (compression isotherme) amenant le système de l'état  $A(T_0, P_0, V_0)$  à l'état final  $B(T_0, P_f, V_f)$ .

Supposons que le gaz est parfait : 
$$PV = nRT_0 = P_0V_0 = P_fV_f$$
  
 $\Rightarrow V_f = \frac{nRT_0}{P_f}$ ;  $V_0 = \frac{nRT_0}{P_0}$   
 $\delta W = -PdV$  (car  $P = P_e$  transformation infiniment lente)  
 $W_A^B = -\int_A^B PdV = -\int_{V_0}^{V_f} nRT_0 \frac{dV}{V} = -nRT_0 \ln\left(\frac{V_f}{V_0}\right)$   
 $W = -nRT_0 \ln\left(\frac{V_f}{V_0}\right) = +nRT_0 \ln\left(\frac{P_f}{P_0}\right)$ 

• Exemple n°2 :Travail des forces pressantes pour un gaz réel

Une mole de gaz réel, d'équation d'état P(V-b)=RT est comprimée très le ntement du volume  $V_0$ , à température constante  $T_0$ .

- Etat initial:  $T_0, 2V_0, P_0$
- Etat final:  $T_0, V_0 = V_f, P_f$

$$P(V - b) = RT_0 = P_0(V_0 - b) = P_f(V_f - b)$$

$$\delta W = -PdV \Rightarrow W_i^f = -\int_i^f PdV = -RT_0 \int_{2V_0}^{V_0} \frac{dV}{V - b}$$

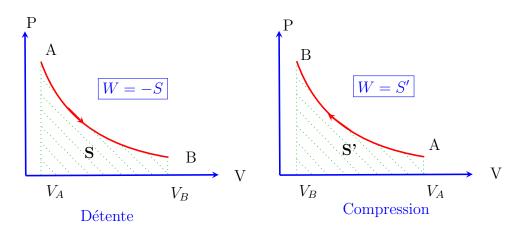
$$W = RT_0 \ln\left(\frac{2V_0 - b}{V_0 - b}\right)$$

# 3.5 Représentation graphique

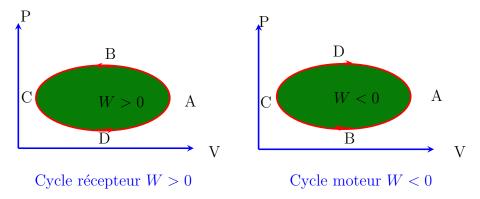
On peut distinguer entre deux types de diagrammes

- Diagramme de Clapeyron : c'est une représentation de la pression en fonction du volume massique v: P = f(v)
- $\bullet$  Diagramme de Watt : c'est une représentation de la pression en fonction du volume V.

Pour un système fermé, on peut confondre les deux diagrammes.



### • Cas d'un cycle



### Conclusion

- $\bullet$  Pour un cycle moteur W<0 , le sens de parcours du cycle est l'inverse du sens trigonométrique .
- $\bullet$  Pour un cycle récepteur W>0,le sens de parcours du cycle est le sens trigonométrique .

### 3.6 Cas d'une transformation brutale

Pour une transformation brutale, le système est en déséquilibre vis-à-vis du milieu extérieur, sauf dans les états extrêmes de la transformation .

$$W = -\int_{(1)}^{(2)} P_e.dV$$

• Cas d'une transformation brutale monobare :  $P_e = cte$ 

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

• Remarque: Travail utile

Le travail utile W' est le travail échangé autre que celui des forces de pression  $W_p$ 

$$W = W' + W_p$$

Premier principe

$$\Delta U = W' + W_p + Q$$

# 4 Transferts thermiques

### 4.1 Principe de calcul

L'application du premier principe permet de calculer le transfert thermique entre deux états

- Pour une transformation finie :  $Q = \Delta U W$
- Pour une transformation élémentaire :  $P = P_e$  (équilibre mécanique à chaque instant

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

### 4.2 Transformations particulières

### 4.2.1 Transformation isochore

$$V = cte \Rightarrow dV = 0, donc W = 0$$

$$Q_V = \Delta U$$

### 4.2.2 Transformation monobare-Enthalpie H

Pour une transformation monobare la pression extérieure  $P_e = cte$  reste constante . Pour un système évoluant de A à B de manière monobare, l'équilibre initial et final conduit à  $P_A = P_B = P_e$ 

$$W = -\int_{A}^{B} P_{e}dV = -P_{e}(V_{B} - V_{A}) = -P_{B}V_{B} + P_{A}V_{A}$$

• Premier principe conduit à :  $Q_P = \Delta U - W = (U_B + P_B V_B) - (U_A + P_A V_A)$ On définit L'enthalpie H comme étant une fonction d'état :

$$\begin{bmatrix} H = U + PV \end{bmatrix}$$

$$\begin{cases} H_A = U_A + P_A.V_A \\ H_B = U_B + P_B.V_B \end{cases}$$

$$Q_P = \Delta H$$

• Remarque : Ce résultat s'applique aussi à une transformation isobare

### 4.2.3 Transformation adiabatique

Définition : Une transformation est dit adiabatique s'il n'y a pas de transfert thermique entre le système et le milieu extérieur . On dit aussi que le système est thermiquement isolé

transfert adiabatique 
$$\Rightarrow Q = 0$$

- Pratiquement : Il faut que les parois du récipient soient athermanes càd elles interdisent tout échange de chaleur entre l'interieur et l'extérieur du récipient , au contraire des parois diathermanes .
- Une transformation rapide est une transformation où le temps caractéristique du transfert thermique avec l'extérieur est grand davant la durée de la manipulation, elle constitue une transformation adiabatique .

# 4.3 Capacités thermiques d'un système monophasé

L'équation d'état d'un système gazeux monophasé s'écrit f(P,V,T)=0. Donc pour suivre les transformations du système on choisit un couple parmi les couples : (T,V), (T,P) et (P,V).

### 4.3.1 Choix du couple (T, V) pour un gaz

T et V sont des variables adaptées à l'énergie interne U(T,V).

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

$$\delta Q = dU - \delta W = dU(T, V) + PdV$$

Définition: On définit la capacité thermique à volume constant du système par

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = n.C_{V,m} = m.c_V$$

- $C_V$ : capacité thermique à volume constant  $(J.K^{-1})$
- $C_{V,m}$ : capacité molaire à volume constant  $(J.K^{-1}.mol^{-1})$
- $c_V$ : capacité massique à volume constant  $(J.K^{-1}.kg^{-1})$
- Pour une transformation isochore dV = 0

$$Q_V = \Delta U = \int C_V dT$$

• Cas d'un gaz parfait

Premier loi de Joule : L'énergie interne U(T) d'un gaz parfait ne dépend que de la température

$$dU = C_V(T)dT \Rightarrow \Delta U = \int C_V(T)dT$$

• Remarque: cette formule est valable pour toute transformation d'un gaz parfait

### 4.3.2 Choix du couple (T, P) pour un gaz

Ce sont les variables adaptées à l'enthalpie H(P,T)

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

$$\delta Q = dU + PdV = dH - VdP$$

Définition: La capacité thermique à pression constante du système est définie par

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = nC_{P,m} = mc_P$$

• Pour une transformation monobare

$$Q_P = \int C_P dT$$

• Cas d'un gaz parfait

Deuxième loi de Joule : L'enthalpie H(T) d'un gaz parfait ne dépend que de la température

$$dH = C_{P(T)}dT \Rightarrow \Delta H = \int C_{P(T)}dT$$

• Relation de Mayer pour un gaz parfait

$$H(T) = U(T) + PV = U(T) + nRT \Rightarrow \frac{dH(T)}{dT} = \frac{dU(T)}{dT} + nR$$

$$C_P - C_V = nR$$

C'est la relation de Mayer cette relation s'écrit aussi

$$C_{P,m} - C_{V,m} = R$$

On introduit le coefficient  $\gamma$ 

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$$

$$\gamma . C_{V,m} - C_{V,m} = R \Rightarrow (\gamma - 1)C_{V,m} = R \text{ donc}$$

$$C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1}$$

 $C_{p,m} = \gamma C_{V,m} \text{ donc}$ 

$$C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

#### 4.3.3 Cas d'un état condensé

L'état condensé est l'état liquide et solide

- •Les liquides et les solides sont quasi-incompressibles
  - V(T, P) = cte
  - P.V reste négligeable devant U

$$dU = dH = C(T)dT$$

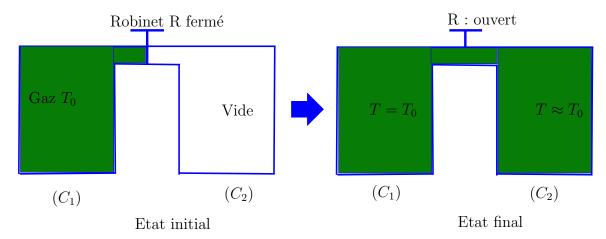
avec  $C_P(T) = C_V(T) = C(T)$ 

• Pour une transformation finie et si C = cte

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

### 5 Détentes dans les gaz

### 5.1 Détente de Joule-Gay-Lussac



- $\blacktriangleright$  Les parois sont adiabatiques  $\Rightarrow$  pas d'échange d'énergie thermique Q=0
- $\blacktriangleright$  Les parois sont rigides  $\Rightarrow$  pas d'échange de travail W=0
- ► Le gaz subit une transformation brutale
- ▶ Détente de Gay-Lussac est non renversable ⇒ détente irreversible
- Application du premier principe au système  $\{(C_1) + (C_2)\}$

$$\Delta U = W + Q = 0 = U_2 - U_1 \Rightarrow U_2 = U_1$$

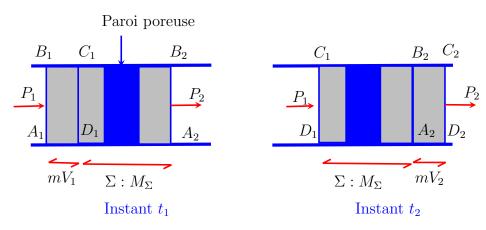
Conclusion : La détente de Gay-Lussac est isoénergétique càd l'énergie interne reste constante au cours de la détente

$$\boxed{U_2 = U_1}$$

### •Cas d'un gaz parfait

 $dU = C_V dT \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow \Delta T = 0 \Rightarrow T_i = T_f \ (C_V = cte)$  donc la détente de Gay-Lussac pour un gaz parfait s'effectue sans échauffement.

### 5.2 Détente de Joule-Kelvin



• le système  $\Sigma = C_1 D_1 A_2 B_2$  est un système ouvert car il reçoit de la matière par  $C_1 D_1$  et en perd par  $A_2 B_2$ .

- la paroi poreuse provoque une ralentissement, et par frottement une diminution de la pression
- les parois sont adiabatiques
- on travaille en régime stationnaire donc  $M_{\Sigma}(t_1) = M_{\Sigma}(t_2)$  et  $U_{\Sigma}(t_1) = U_{\Sigma}(t_2)$
- Considèrons un système fermé  $\Sigma' = \{\Sigma + m\}$  avec m la masse du gaz entrante entre les instants  $t_1$  et  $t_2$ .

m occupe en amont le volume  $V_1$  associe à  $A_1B_1C_1D_1$  et en aval occupe le volume  $V_2$  associe à  $A_2B_2C_2D_2$ 

- ightharpoonup à  $t_1: \Sigma' = A_1 B_1 B_2 A_2$
- ightharpoonup à  $t_2: \Sigma' = C_1 C_2 D_2 D_1$

On suppose que

- $\blacktriangleright$  l'écoulement est trés faible donc on néglige  $E_{Cmacro}$  du gaz
- ▶ la conduite est horizontale  $\Delta E_{pext} = 0$
- Premier principe sur  $\Sigma'$

$$\Delta U = U(t_2) - U(t_1) = U_{(C_1C_2D_2D_1)} - U_{(A_1B_1B_2A_2)} = U_{(A_2B_2C_2D_2)} + U_{\Sigma} - U_{(A_1B_1C_1D_1)} - U_{\Sigma}$$
  

$$\Delta U = U_{(A_2B_2C_2D_2)} - U_{(A_1B_1C_1D_1)} = U_2 - U_1 \text{ avec :}$$

- $\blacktriangleright$   $U_1$  l'énergie interne de la masse m dans les conditions  $(T_1, V_1, P_1)$
- $\blacktriangleright$   $U_2$  l'énergie interne de la masse m dans lec conditions  $(T_2, V_2, P_2)$
- les parois sont adiabatiques donc Q=0

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W = W_1 + W_2$$

• En amont le volume du gaz passe de  $V_1$  à  $t_1$  au  $V_1'=0$  à  $t_2$ 

$$W_1 = \int_{V_1}^{0} -P_1 dV = -P_1(0 - V_1) = P_1 V_1$$

 $\bullet$  En aval le volume du gaz passe de  $V_2'=0$  à  $t_1$  au  $V_2$  à  $t_2$ 

$$W_2 = \int_0^{V_2} -P_2 dV = -P_2(V_2 - 0) = -P_2 V_2$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2 \Rightarrow U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2$$

$$H_1 = H_2$$

Conclusion : La détente de Joule-Kelvin (Joule-Thomson) est une détente irreversible isenthalpique

$$H_2 = H_1$$