

Chapitre IV

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Module : Thermodynamique1
Filière SMI/A (S1)

IV.1. Principe d'équivalence

Soit un système thermodynamique fermé, décrivant un cycle de transformations au cours duquel il n'échange avec le milieu extérieur que du travail W et de la chaleur Q . Si W est exprimé en joules et Q en calories, alors on a

$$W + JQ = 0 \quad (\text{IV.1})$$

Où J est le coefficient de conversion entre les joules et les calories.

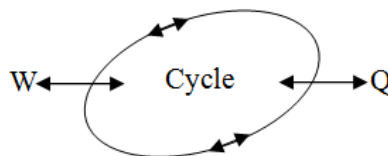


Figure IV.1: Cycle de transformations

Constat:

le système qui reçoit du travail ($W > 0$), fournit nécessairement la chaleur ($Q < 0$) et inversement.

➔ le travail et la chaleur sont des grandeurs de la même espèce. C'est la raison pour laquelle ces deux quantités s'expriment, dans le système international par la même unité, le joule. Il y a, donc, équivalence entre travail et chaleur telle que .

$$J = \frac{|W|}{|Q|} = 4,185 \text{ j} \cdot \text{cal}^{-1}$$

ex: capacité calorifique de l'eau = $1 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

3

IV.2. Principe de l'état initial et de l'état final

Soit un système qui passe de l'état initial A à l'état final B par trois chemins différents 1, 2 et 3. Supposons que le chemin inverse R qui ramène le système de l'état B à l'état A, existe.

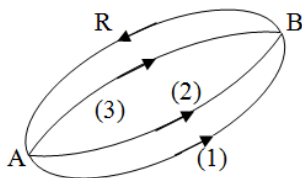


Figure IV.2: Transformation suivant trois chemins différents

4

le bilan énergétique entre le système et le milieu extérieur:

Pour le cycle (1,R):

$$\begin{aligned}(W_{AB} + Q_{AB})_1 + (W_{BA} + Q_{BA})_R &= 0 \\ (W_{AB} + Q_{AB})_1 &= -(W_{BA} + Q_{BA})_R \quad (IV.2)\end{aligned}$$

Pour le cycle (2,R):

$$\begin{aligned}(W_{AB} + Q_{AB})_2 + (W_{BA} + Q_{BA})_R &= 0 \\ (W_{AB} + Q_{AB})_2 &= -(W_{BA} + Q_{BA})_R \quad (IV.3)\end{aligned}$$

Pour le cycle (3,R):

$$\begin{aligned}(W_{AB} + Q_{AB})_3 + (W_{BA} + Q_{BA})_R &= 0 \\ (W_{AB} + Q_{AB})_3 &= -(W_{BA} + Q_{BA})_R \quad (IV.4)\end{aligned}$$

De (IV.2), (IV.3) et (IV.4) il vient:

$$(W_{AB} + Q_{AB})_1 = (W_{AB} + Q_{AB})_2 = (W_{AB} + Q_{AB})_3 = -(W_{BA} + Q_{BA})_R$$



$$W_{AB} + Q_{AB} = \text{Constante.}$$

5

Constats

- la quantité $W + Q$ ne dépend que de l'état initial et de l'état final. C'est l'expression mathématique du premier principe de la thermodynamique.
- Posons $\Delta U = U_f - U_i = W + Q$ où U est une fonction d'état exprimant l'énergie interne du système, dU est une différentielle totale exacte et ΔU (seule quantité mesurable) ne dépend pas du chemin suivi.

6

IV.3 Premier Principe de la thermodynamique

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

- **Système 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:

$$\Delta U = W + Q$$

W: travail mécanique ; **Q**: quantité de chaleur reçus par le système comptés >0

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

$$dU = \partial W + \partial Q$$

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

- **Système 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:

$$U_{\text{UNIVERS}} = \text{cte}$$

- **Système ouvert**

Il apparaît une contribution liée au flux de matière.

7

$$dU = \partial W + \partial Q + dU_{\text{matière}}$$

IV.4. Formes différentielles du travail et de la chaleur

Considérons un système thermodynamique de masse m inchangée, défini par l'équation d'état $f(P, V, T) = 0$. ce système subit une transformation infiniment petite quasi-statique qui le fait passer de l'état d'équilibre $A(P, V, T)$ à l'état d'équilibre $B(P+dP, V+dV, T+dT)$. Le système est soumis uniquement à la force de pression.

Dans ces conditions le travail élémentaire développé par le système peut s'écrire:

$$\delta W = -PdV.$$

D'après le premier principe on a:

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV \longrightarrow \delta Q = dU + PdV \quad \text{IV.5)}$$

Comme les différentielles de V ceux de U sont données par les relations:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad \text{(IV.6)}$$

8

Pour les variables indépendantes T et V

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (\text{IV.7})$$

Pour les variables indépendantes T et P

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP \quad (\text{IV.8})$$

Pour les variables indépendantes V et P

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP \quad (\text{IV.9})$$

Mettons la relation (IV.7) dans (IV.5), il vient:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV \quad (\text{IV.10})$$

Posons $mc_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ où c_v est la chaleur massique à volume constant et $\ell = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ est la chaleur latente de dilatation.

La chaleur élémentaire peut s'écrire sous la forme

$$\delta Q = mc_v dT + \ell dV$$

9

Mettons la relation (IV.6) dans (IV.8), on obtient

$$\delta Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right] dP \quad (\text{IV.11})$$

Posons $mc_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ où c_p est la chaleur massique à pression constante et $mh = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ où h est la chaleur latente de compression

On obtient, dans ce cas, $\delta Q = mc_p dT + mhdP$

Reportons (IV.9) dans (IV.5), il vient:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P\right] dV \quad (\text{IV.12})$$

Posons $m\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V$ où λ est la chaleur massique de compression à volume constant et $\mu = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P$

où μ est la chaleur latente de compression.

donc,

$$\delta Q = m\lambda dP + \mu dV$$

On appelle les coefficients calorimétriques les grandeurs c_v , c_p , ℓ , h , λ et μ .

10

IV.4.1. Quantité de chaleur à volume constant Q_V :

Soit un système (S) qui passe de l'état initial A(P_A, V_A, T_A) à l'état final B (P_B, V_B, T_B) à volume constant.

Appliquons le premier principe à cette transformation:

$$\Delta U = Q_V + W_{AB}.$$

Mais Le travail W_{AB} est nul puisque le volume reste constant. On a, donc,

$$\Delta U = Q_V$$

D'où: au cours d'une transformation isochore la variation de l'énergie interne d'un système est égale à la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur.

11

IV.4.2. Quantité de chaleur à pression constante Q_P :**fonction enthalpie H**

Soit un système (S) qui passe de l'état initial A(P_A, V_A, T_A) à l'état final B (P_A, V_B, T_B) à pression constante ($P_A = P_B$).

Calculons le travail W_{AB} échangé avec le milieu extérieur

$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} P dV = -P_A \int_{V_A}^{V_B} dV = -P_A (V_B - V_A) = P_A V_A - P_A V_B$$

Le premier principe appliqué à cette transformation:

$$\Delta U = U_B - U_A = Q_P + P_A V_A - P_A V_B$$

$$\text{Soit, } Q_P = U_B + P_A V_B - (U_A + P_A V_A) = H_B - H_A = \Delta H$$

Où $H = U + PV$ est appelée enthalpie du système. La fonction H est une fonction d'état (une combinaison linéaire des fonctions d'état), dH est, donc, différentielle totale exacte et ΔH ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

12

Constat

Au cours d'une transformation isobare la variation de l'enthalpie d'un système est égale à la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur.

13

Remarque

En ce qui concerne les systèmes condensés (solide et liquide) la pression et le volume restent souvent constants (on néglige une éventuelle dilatation). On a, dans ce cas, l'égalité

$$Q_V = Q_P = \Delta U = \Delta H.$$

Pour une transformation élémentaire, on peut écrire $\delta Q_P = \delta Q_V$, ce qui implique que $c_P = c_V = c$.

$$dU = dH = \delta Q = mc dT \quad \text{IV.13)}$$

où m est la masse du système considéré.

Si la chaleur massique c est indépendante de la température, l'intégrale de l'équation (IV.13) entre deux états A et B, permet d'écrire $Q = mc (T_B - T_A)$. Sinon on aurait obtenu l'expression

$$Q = \int_A^B c(T) dT$$

14

IV.5. Applications du premier principe aux gaz parfaits

Les gaz se caractérisent des liquides et des solides par leur grande compressibilité. leur utilisation pour illustrer les principes de la thermodynamique revêt un intérêt fondamental. De plus, les machines développées lors de la révolution industrielle impliquaient des mouvements de gaz et des transformations travail-chaleur dans des systèmes gazeux (Ex: locomotive à vapeur) que l'étude de la thermodynamique a permis de comprendre et contrôler.

15

IV.4.1. Lois de Joule

IV.4.1.1. Première loi de Joule

l'énergie interne U d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

On a:

- $U = 3/2 nRT$ (gaz parfait monoatomique)
- $U = 5/2 nRT$ (gaz parfait diatomique)

Soit un système subissant une transformation infinitésimale quasi-statique, on a, d'une part

$$dU = \delta Q + \delta W = C_V dT + \ell dV - PdV = C_V dT + (\ell - P)dV \quad (\text{IV.14}) \quad (\text{IV.15})$$

Avec ℓ : la chaleur latente de dilatation grandeur intensive exprimée en pascal, Pa

Et d'autre part

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

16

L'identification de (IV.14) et (IV.15) permet d'écrire

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = mc_V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = l - P = 0 \quad (\text{Première loi de Joule})$$

ce qui implique que $l = p$.

D'où
$$dU = mc_V dT = C_V dT \quad (\text{IV.16})$$

17

IV.4.1.2. Deuxième loi de joule:

L'enthalpie H d'un système est donnée par la relation

$$H = U + PV.$$

S'il s'agit d'un gaz parfait d'équation d'état $PV = nRT$,



$$H = U + nRT.$$

Comme $U = 3/2 nRT$ (gaz parfait monoatomique)

$$U = 5/2 nRT \quad (\text{gaz parfait diatomique})$$



$$H = 5/2 nRT \quad (\text{gaz parfait monoatomique})$$

$$H = 7/2 nRT \quad (\text{gaz parfait diatomique})$$

L'enthalpie H d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

18

Si le gaz subit une transformation élémentaire quasi-statique, on peut écrire

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

Compte tenu des expressions de $dU = \delta Q + \delta W$ (*Premier principe*)

avec $\delta Q = C_p dT + mhdP$ et $\delta W = -PdV$, alors on a

$$dH = C_p dT + (mh + V)dP \quad (IV.17)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (IV.18)$$

La comparaison des relations (IV.17) et (IV.18) permet d'écrire

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = mh + V = 0 \quad \Rightarrow \quad mh = -V$$

$$\text{d'où } dH = C_p dT = mc_p dT \text{ et } \delta Q = mc_p dT - VdP \quad (V.19)$$

19

IV.5.2. Relation de MAYER

l'enthalpie d'un gaz parfait est donnée par

$$H = U + PV = U + nRT$$

la forme différentielle de H: $dH = dU + nRdT \Rightarrow dH - dU = nRdT$.

La division de cette relation par dT donne:

$$\frac{dH}{dT} - \frac{dU}{dT} = nR \quad (IV.20)$$

Compte tenu des relations (IV.16), (IV.19) et (IV.20), il vient

$$C_p - C_v = nR.$$

De $C_p = mc_p$, $C_v = mc_v$, $n = \frac{m}{M}$ on obtient:

$$M(c_p - c_v) = R \quad (\text{relation de Mayer}) \quad (IV.21)$$

Posons, soit $c_p = \gamma c_v$, l'introduction de l'expression de c_p ainsi obtenue permet d'obtenir

$$c_v = \frac{R}{M(\gamma-1)} \quad c_p = \frac{\gamma R}{M(\gamma-1)} \quad (IV.22)$$

20

IV.4.3. Bilans énergétiques de quelques transformations particulières d'un gaz parfait

Toutes les transformations étudiées dans cette partie seront supposées réversibles ou quasi-statique.

Supposons que le gaz subit une détente ou une compression finie le ramenant de l'état initial A à l'état final B

21

IV.5.3.1. Transformation isotherme de A(P_A,V_B,T_A) à B(P_B,V_B,T_A): $PV = C_{te}$

- **Travail développé au cours de cette transformation:**

On a par définition $\delta W = -PdV$

puisque $PV = nRT_A \longrightarrow P = \frac{nRT_A}{V}$

$$W_{AB} = -nRT_A \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = -nRT_A \ln\left(\frac{P_A}{P_B}\right)$$

- **Quantité de chaleur mise en jeu Q_{AB}:**

Le premier principe $\Delta U_{AB} = W_{AB} + Q_{AB} = 0$ (1^{er} loi de joule)

On a, alors, $Q_{AB} = -W_{AB}$

22

IV.5.3.2. Transformation adiabatique de A(P_A,V_B,T_A) à B(P_B,V_B,T_B): $PV^\gamma = C^{te}$

- Equation de LAPLACE :

Pour établir cette relation nous utilisons une transformation infiniment petite faisant passer le gaz de l'état (P,V,T) à l'état (P + dP,V + dV,T + dT).

On a $\delta Q = mc_v dT + PdV$ (VI.16)

Transformation adiabatique et réversible: $\forall t, \delta Q = 0$

$$PV = nRT \Rightarrow d(PV) = d(nRT) \Rightarrow PdV + VdP = \frac{-nR}{mc_v} PdV$$

De $c_v = \frac{R}{M(\gamma-1)}$ $\Rightarrow PdV + VdP = (1-\gamma)P.dV$

D'où $\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$ Equation de LAPLACE

23

Intégrons l'équation de LAPLACE

$$\int \gamma \frac{dV}{V} + \int \frac{dP}{P} = C^{te}$$

- Si γ est indépendante de la température, ce qui toujours le cas pour un gaz parfait, on obtient

$$PV^\gamma = C^{te} \text{ première relation de LAPLACE}$$

$$\left. \begin{array}{l} PV = nRT \\ PV^\gamma = C^{te} \end{array} \right\} \left[\begin{array}{l} TV^{\gamma-1} = C^{te} \\ VP^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = C^{te} \end{array} \right]$$

24

- **Travail développé au cours de cette transformation :**

Le calcul du travail mis en jeu au cours de cette transformation peut être calculé à partir de la transformation du travail ou à partir du premier principe de la thermodynamique appliqué à cette transformation.

En effet, le premier principe $\Delta U_{AB} = W_{AB} = mc_v(T_B - T_A)$

Compte tenu de l'expression de mc_v , on écrit:

$$W_{AB} = \frac{nR(T_B - T_A)}{\gamma - 1} = \frac{P_B V_B - P_A V_A}{\gamma - 1}$$