

Chapitre 4: Le Premier Principe

Cours de Thermodynamique

Subsection 1

Le Premier Principe

Conservation de l'Énergie

Le premier principe énonce que **l'énergie ne se crée ni ne se détruit**, elle ne fait que se **transformer**

Énergie Totale d'un Système

$$E_{\text{total}} = E_{\text{macro}} + E_{\text{ext}} + E_{\text{int}}$$

où : - E_{macro} : énergies macroscopiques (cinétique, potentielle) - E_{ext} : énergies externes (électrique, magnétique) - E_{int} : **énergie interne** (agitation moléculaire)

Subsection 2

Énergie Interne

L'énergie interne U est une fonction d'état

- À chaque état macroscopique correspond **une et une seule** valeur de U
- Déterminée par les variables d'état T, P, V
- **La réciproque n'est pas vraie** (attention !)

Propriétés

- Grandeur **extensive** (proportionnelle à la masse)
- Indépendante du chemin suivi pour l'atteindre
- Seule la **variation** compte pour les calculs

$U =$ énergie cinétique + énergies d'interaction des molécules

Subsection 3

Énoncé du Premier Principe

Pour un Système Fermé

Au cours d'une transformation quelconque, la variation d'énergie interne s'écrit :

$$\Delta U = Q + W$$

où : - **ΔU** : variation d'énergie interne [J] - **Q** : chaleur échangée [J] - **W** : travail échangé [J]

Conventions de Signe

- $Q > 0$: système reçoit de la chaleur
- $Q < 0$: système cède de la chaleur
- $W > 0$: système reçoit du travail
- $W < 0$: système cède du travail

Subsection 4

Système Isolé

Pas d'échange avec l'extérieur : - Pas de disparition ou création d'énergie - Pas d'échange de matière

Conséquence

$$E_{\text{isolé}} = \text{constante}$$

Pour l'Énergie Interne

$$\Delta U_{\text{isolé}} = 0$$

L'énergie interne d'un système isolé est **conservée**

Subsection 5

Système Fermé

- **Pas d'échange de matière**
- **Échanges d'énergie possibles** avec l'extérieur

Bilan Énergétique

$$\Delta E = E_{\text{échangée}}$$

Variation totale d'énergie :

$$\Delta U = \Delta E_{\text{macro}} + \Delta E_{\text{ext}} + E_{\text{éch}}$$

Approximation Courante

Si on peut négliger ΔE_{macro} et ΔE_{ext} devant ΔU :

$$\Delta U = E_{\text{échangée}} = Q + W$$

Subsection 6

Transferts Thermiques : la Chaleur Q

La **chaleur** Q est l'énergie échangée entre le milieu extérieur et le système en raison de la **différence de température**

Trois modes de transfert : 1. **Conduction** : à travers un matériau 2. **Convection** : par mouvement de fluides 3. **Rayonnement** : par ondes électromagnétiques

- **Unité** : Joule [J]
- $Q > 0$: système reçoit chaleur (endothermique)
- $Q < 0$: système cède chaleur (exothermique)

Subsection 7

Calorimétrie : Méthode des Mélanges

Quand deux corps à températures différentes se rencontrent : - Échange de chaleur jusqu'à équilibre thermique - Pas d'échange avec l'extérieur (calorimètre isolé)

Conservation d'Énergie

$$Q_{\text{chaud}} + Q_{\text{froid}} = 0$$

$$m_1 c_1 (T_f - T_1) + m_2 c_2 (T_f - T_2) = 0$$

Détermination

On peut mesurer : - Capacités thermiques (c) - Chaleurs de réaction - Chaleurs latentes

Subsection 8

Travail des Forces de Pression

Lorsqu'un système change de volume sous l'action des forces de pression :

$$\delta W = -PdV$$

où P est la pression **du système**

Convention Importante

- $W > 0$: système reçoit travail (compression)
- $W < 0$: système cède travail (détente)
- Le signe — vient de la convention

Subsection 9

Travail : Évolution entre 2 États

Travail Total

Pour une transformation d'un état initial à un état final :

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

Dépend du Chemin

Le travail W **n'est pas une fonction d'état** - Dépend du **processus** suivi - Deux chemins différents → travaux différents

Application : Diagramme P-V

L'aire sous la courbe sur un diagramme P-V = travail

Subsection 10

Représentation Graphique : Diagramme de Clapeyron

Axe des coordonnées

- **Abscisse** : Volume V
- **Ordonnée** : Pression p

Signification géométrique

L'aire sous la courbe $P(V) =$ travail $|W|$ fourni ou reçu

Exemple

- **Détente** (V augmente) : aire sous courbe = $W < 0$ (cédé)
- **Compression** (V diminue) : aire sous courbe = $W > 0$ (reçu)

Subsection 11

Enthalpie : Une Nouvelle Fonction d'État

$$H = U + PV$$

où : - U : énergie interne - P : pression - V : volume

Propriétés

- **Fonction d'état** (comme U)
- Grandeur **extensive**
- Unité : Joule [J]

Simplification pour transformations à **pression constante**

Subsection 12

Variation d'Enthalpie

De l'équation du Premier Principe

À pression constante :

$$dH = dU + PdV + VdP = dU + PdV$$

(car $dP = 0$ à P constante)

Mais $dU = Q + W = Q - PdV$

Résultat

$$\Delta H = Q_P$$

À pression constante, la chaleur échangée = **variation d'enthalpie**

Beaucoup de réactions chimiques à $P = 1 \text{ atm}$ \rightarrow mesure de ΔH donne directement Q

Subsection 13

Application aux Gaz Parfaits

Propriété Fondamentale du G.P.

L'énergie interne d'un gaz parfait dépend **uniquement** de la **température**

$$U = U(T) \quad \text{pour un GP}$$

Conséquence

$$dU = nc_V dT$$

où c_V est la **capacité thermique molaire à volume constant**

Subsection 14

Lois de Joule

Première Loi de Joule

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de T, pas de P ou V

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

Deuxième Loi de Joule

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de T

$$H = H(T) \quad \text{pour un GP}$$

- Pour **isochore** : $Q_V = \Delta U = nc_V\Delta T$
- Pour **isobare** : $Q_P = \Delta H = nc_P\Delta T$

Subsection 15

Relation de Mayer

Relation Entre Capacités Thermiques

Pour un gaz parfait :

$$c_P - c_V = R$$

où $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

Indice Adiabatique (Gamma)

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V}$$

Valeurs Typiques

Type de gaz	c_V (J/mol · K)	c_P (J/mol · K)		
Monoatomique	$3R/2$	$5R/2$	$5/3$	1,67
Diatomique	$5R/2$	$7R/2$	$7/5$	= 1,4
Polyatomique	$3R$	$4R$	$4/3$	1,33

Subsection 16

Transformation Adiabatique Réversible

Transformation sans **échange de chaleur** ($Q = 0$) et **réversible**

$$dU = W = -PdV$$

Pour un Gaz Parfait

$$nc_V dT = -PdV$$

Subsection 17

Formule de Laplace

Équation pour Adiabatique Réversible

Pour un gaz parfait en transformation adiabatique :

$$PV^\gamma = \text{constante}$$

où $\gamma = c_P/c_V$

Formes Équivalentes

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante}$$

$$T^{\gamma}P^{1-\gamma} = \text{constante}$$

Diagramme P-V

Une adiabatique réversible est représentée par une courbe **plus raide** qu'une isotherme

Subsection 18

Résumé : Premier Principe

Équation Fondamentale

$$\Delta U = Q + W$$

- U est une **fonction d'état**
- Q et W dépendent du **chemin suivi** (pas des fonctions d'état)
- À $P = \text{cste}$: $\Delta H = Q$
- À $V = \text{cste}$: $\Delta U = Q$

Pour Gaz Parfaits

- $U = U(T)$ uniquement
- $H = H(T)$ uniquement
- Relation de Mayer : $c_P - c_V = R$
- Formule de Laplace : $PV^\gamma = \text{cste}$

