

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



## Subsection 2

# Énergie Interne

# Définition Rigoureuse

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 !)

- 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

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

$$\Delta U = Q + W$$

où : -  **$\Delta U$**  : 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

### Systeme Isolé

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



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

$$\Delta U_{\text{isolé}} = 0$$

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



## Subsection 5

### Systeme Fermé

# Définition

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

$$\Delta E = E_{\text{échangée}}$$

Variation totale d'énergie :

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

Si on peut négliger  $\Delta E_{\text{macro}}$  et  $\Delta E_{\text{ext}}$  devant  $\Delta U$  :

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





## 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)

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

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



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

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  $\rightarrow$  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

# Définition

$$H = U + PV$$

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

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

$$\Delta H = Q_P$$

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



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



## Subsection 13

### Application aux Gaz Parfaits

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

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

$$dU = nc_V dT$$

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



## Subsection 14

### Lois de Joule

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

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



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

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

# Implications

- 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

# Définition

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

$$dU = W = -PdV$$

$$nc_V dT = -PdV$$



## Subsection 17

### Formule de Laplace

# Équation pour Adiabatique Réversible

Pour un gaz parfait en transformation adiabatique :

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

où  $\gamma = c_P/c_V$

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

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



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  $V = \text{cste}$  :  $\Delta U = Q$

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

