

# Thermodynamique

## III — Le premier principe

### Le premier principe

#### Énergie interne, énergie totale

L'énergie interne  $U$  d'un système est définie par

$$U = e_c + e_p,$$

où  $e_c$  est son énergie cinétique microscopique (agitation thermique) et  $e_p$  son énergie potentiel interne (interactions entre ses constituants microscopiques).

L'énergie interne est une grandeur **extensive**.

L'énergie totale d'un système est définie par

$$E = U + E_c + E_p.$$

où  $E_c$  est l'énergie cinétique macroscopique, et  $E_p$  l'énergie potentielle associées aux forces extérieures qui dérivent d'un potentiel.

- L'énergie totale est une grandeur **extensive**.

#### Énoncé général du premier principe

Le premier principe est un principe de **conservation** :

- L'énergie  $E$  d'un système est une grandeur extensive **conservative**.
- L'énergie  $E$  d'un système, ainsi que son énergie interne  $U$  sont des **fonctions d'état**.

- La variation de  $E$  et  $U$ , fonctions d'état, au cours d'une transformation ne dépend que de l'état initial et de l'état final ; elle est indépendante du chemin suivi.
- Pour une transformation cyclique, on a  $\Delta U = 0$  et  $\Delta E = 0$ .

#### Énoncé du premier principe sous forme de bilan

- L'énergie étant une grandeur conservative, on a  $E_{\text{prod}} = 0$  en toutes circonstances, et le bilan général d'énergie s'écrit  $\Delta E = E_{\text{éch}}$ .
- Il existe deux modes d'échange d'énergie avec l'extérieur :
  - le **travail**  $W_{\text{n.c.}}$  des forces s'exerçant sur la frontière  $\Sigma$  du système, de la part des forces qui ne dérivent pas d'une énergie potentielle (forces non conservatives). Il s'agit d'un échange d'énergie de nature macroscopique ;
  - le **transfert thermique**  $Q$ , de nature microscopique.
 L'énergie échangée s'écrit donc  $E_{\text{éch}} = W + Q$ .

Au cours d'une transformation, la variation d'énergie totale d'un système est égale au travail et au transfert thermique reçus par le système :

$$\Delta E = \Delta(U + E_c + E_p) = W_{\text{n.c.}} + Q$$

- Les grandeurs échangées sont comptées positivement si elles sont effectivement reçues par le système ; en particulier  $W < 0$  correspond à un travail moteur.
- Dans le cas d'une évolution élémentaire, le bilan d'énergie s'écrit

$$dE = \delta W_{\text{n.c.}} + \delta Q.$$

- Dans le cas particulier où  $\Delta U = 0$  et  $Q = 0$ , on obtient  $\Delta(E_c + E_p) = W_{\text{n.c.}}$  : on retrouve le théorème de l'énergie mécanique.
- La variation d'énergie potentielle prend en compte le travail des forces conservatives :  $\Delta E_p = W_c$ . En notant  $W_{\text{total}} = W_{\text{n.c.}} + W_c$ , le travail total reçu, le bilan s'écrit

$$\Delta(U + E_c) = W_{\text{total}} + Q.$$

- Dans le cas particulier où  $\Delta U = 0$  et  $Q = 0$ , on obtient  $\Delta E_c = W_{\text{total}}$  : on retrouve le théorème de l'énergie cinétique.

#### Travail des forces de pression

Le travail élémentaire des forces de pression reçu par un système s'écrit

$$\delta W_p = -P_{\text{ext}} dV,$$

où  $dV$  est la variation de volume du système et  $P_{\text{ext}}$  la pression extérieure s'appliquant sur la frontière.

Dans le cas où la transformation est lente<sup>a</sup>, la pression  $P$  est uniforme dans le système à chaque instant, et on peut écrire

$$\delta W_p = -P dV.$$

<sup>a</sup>. Les déplacements des éléments mobiles se font à des vitesses faibles devant la vitesse du son dans le fluide.

- Lors de la détente ( $dV > 0$ ) d'un fluide, on a  $\delta W_p < 0$  : le travail des forces de pression est moteur.
- Lors de la compression ( $dV < 0$ ) d'un fluide, on a  $\delta W_p > 0$  : le travail des forces de pression est récepteur.
- Soit un système dont l'évolution est telle que  $\Delta E_c = 0$  et  $\Delta E_p = 0$  ; le premier principe s'écrit :

$$dU = -P dV_{\text{ext}} + \delta Q.$$

Si cette évolution est lente, le premier principe s'écrit alors

$$dU = -P dV + \delta Q.$$

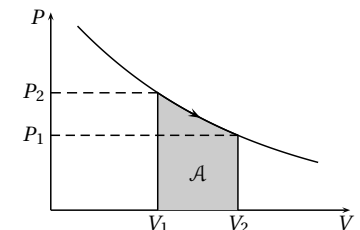
#### Diagramme de Clapeyron

Le diagramme de Clapeyron représente l'évolution de la pression du fluide en fonction du volume du système :  $P(V)$ .

- La transformation doit être lente, afin que la pression soit uniforme dans le système à chaque instant.

L'aire sous la courbe  $P(V)$  représente la valeur absolue de travail des forces de pression :

$$A = \left| \int_{V_1}^{V_2} P dV \right| = |W_{1 \rightarrow 2}|$$



## Transformations particulières

Nom	Définition	Propriété
<b>isochore</b>	le volume reste constant	$W = 0$
<b>isotherme</b>	la température reste constante	
<b>isobare</b>	la pression reste constante	
<b>adiabatique</b>	se fait sans transfert thermique	$Q = 0$
<b>monobare</b>	la pression extérieure reste constante	
<b>monotherme</b>	le transfert thermique se fait avec un milieu extérieur de température constante	

## Enthalpie

L'enthalpie d'un fluide homogène est la **fonction d'état** définie par

$$H = U + PV.$$

- L'enthalpie est une grandeur extensive, qui s'exprime en joules (J).

### Capacité thermique à pression constante

La capacité thermique à pression constante d'un système homogène est définie par

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

- C'est une grandeur extensive, qui s'exprime en  $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ .

Lors d'une évolution **isobare**, la variation d'enthalpie s'identifie au transfert thermique :

$$dH = C_P dT = \delta Q_P.$$

### Enthalpie du gaz parfait

L'enthalpie d'un gaz parfait monoatomique ne dépend que de la température :

$$H(T) = \frac{5}{2} nRT.$$

- Pour un gaz parfait :  $H(T) = U(T) + nRT$ .

Les capacités thermiques à volume constant et à pression constante d'un gaz parfait vérifient la **relation de Mayer** :

$$C_V - C_P = nR.$$

On définit le rapport  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ . On en déduit  $C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$  et  $C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$

- On définit les capacités thermiques massique  $c_V = \frac{C_V}{m}$  et  $c_P = \frac{C_P}{m}$ , et les capacités thermiques molaires  $C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$  et  $C_{P,m} = \frac{C_P}{n}$ . Ce sont des grandeurs intensives.
- Le coefficient adiabatique dépend de l'atomicité du gaz ; pour un gaz parfait diatomique  $\gamma = 1,40$  (l'air est assimilable à un gaz diatomique).

## Enthalpie d'une phase condensée incompressible

Pour une phase condensée incompressible (solide ou liquide), les capacités thermiques massiques à pression constante et à volume constant sont pratiquement égales :

$$c_P \approx c_V$$

- On note  $c = c_V = c_P$  la capacité thermique massique de la phase condensée. On a alors

$$dU = dH = mc dT$$

### Lois de Joule

Un fluide homogène obéit à la première loi de Joule si son énergie interne ne dépend que de sa température :  $U(T)$ .

- On a alors  $dU = C_V dT$ .

Un fluide homogène obéit à la seconde loi de Joule si son enthalpie ne dépend que de sa température :  $H(T)$ .

- On a alors  $dH = C_P dT$ .
- Le gaz parfait est le seul fluide qui vérifient les deux lois de Joule.

## Détentes des gaz

### Détente de Joule-Gay-Lussac

La détente de Joule-Gay-Lussac est une détente adiabatique dans le vide.

La détente de Joule-Gay-Lussac est isoénergétique :  $\Delta U = 0$ .

- La détente de Joule-Gay-Lussac d'un gaz obéissant à la première loi de Joule se fait sans variation de température. C'est le cas du gaz parfait.

### Détente de Joule Thomson

La détente de Joule-Thomson est une détente adiabatique subie par un gaz s'écoulant lentement dans une conduite, en traversant une paroi poreuse.

La détente de Joule-Thomson est isenthalpique :  $\Delta H = 0$ .

- La détente de Joule-Thomson d'un gaz obéissant à la seconde loi de Joule se fait sans variation de température. C'est le cas du gaz parfait.
- Les gaz réels<sup>1</sup> se refroidissent lors d'une détente de Joule-Thomson. Cette propriété est utilisée industriellement pour liquéfier les gaz.

1. Sauf l'hydrogène, l'hélium et le néon