

THERMODYNAMIQUE

PHYS-106 (b)

5. Le premier principe de la thermodynamique

Structure du cours

1. Introduction à la thermodynamique
2. Théorie cinétique des gaz
3. Gaz parfaits, gaz réels et gaz de Van der Waals
4. Transitions de phase
5. Le premier principe
6. Le second principe
7. Cycles et machines thermiques
8. Diffusion, transfert de chaleur
9. Systèmes ouverts, potentiel chimique
10. Introduction à la relativité restreinte

Structure chapitre 5

5. Le premier principe

5.1 Sens physique du premier principe

5.2 L'énergie interne U

5.3 Le travail W

5.4 La chaleur Q

5.5 Énoncé du premier principe

5.6 Applications du premier principe

5.1. Sens physique du premier principe

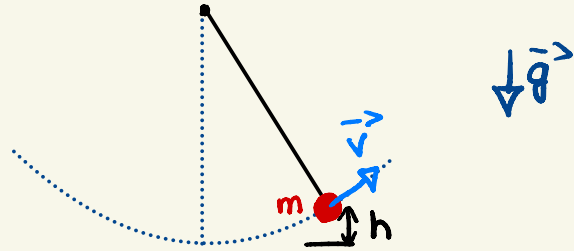
5.1.1. Énergie en mécanique (rappel)

Le concept d'énergie a été initialement élaboré en mécanique.

Energie mécanique :

$$E_{\text{mec}} = E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}}$$

$$E_{\text{mec}} = \frac{1}{2}mv^2 + mgh$$



L'énergie mécanique est constante lorsque le système est soumis exclusivement à des forces dérivant d'une énergie potentielle.

Si le système est soumis à des forces qui ne dérivent pas d'une énergie potentielle, alors l'énergie n'est pas forcément constante :

$$\Delta E_m = W^{nc}$$

↑
travail des forces
non conservatives

Exemple : Cas d'une force de frottement, l'énergie de l'objet en mouvement décroît à cause du frottement. La force de frottement travaille. En fait, l'énergie est "perdue" sous forme de **chaleur**.

5.1.2. Energie en thermodynamique

En thermodynamique, la chaleur (\equiv flux d'énergie) est incluse dans le bilan d'énergie en incluant un terme d'énergie supplémentaire U , l'énergie interne.

L'énergie interne est l'énergie microscopique totale.

L'énergie totale d'un système est la somme des

$$E = E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}} + U$$

Le premier principe postule que l'énergie totale d'un système isolé est conservée (si on considère toutes les formes d'énergie).

L'énergie ne peut changer qu'avec un échange avec l'extérieur.
 travail, chaleur, matière

C'est la formulation du principe de conservation de l'énergie.

Dans la plupart des cas de ce cours, on considèrera des systèmes immobiles (macroscopiquement) et dans un champ gravitationnel constant

$$\Rightarrow E_c = E_p = 0$$

macroscopiques

Ce qui nous permet d'écrire :

$$\boxed{E = U}$$

Nous verrons dans ce chapitre qu'une différence d'énergie interne peut être due par deux échanges d'énergies entre le système fermé et l'environnement :

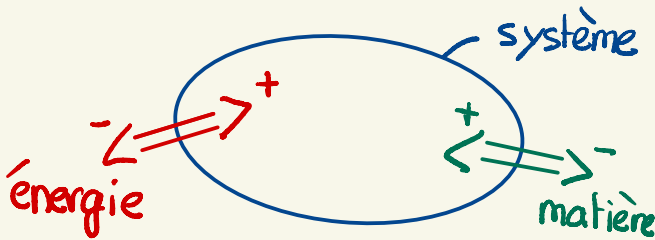
↳ pas d'échange de matière

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

↑ ↑
travail chaleur

Convention de signe (rappel):

Si la quantité est gagnée par le système, elle est positive (négative si perdue)



Parcourons maintenant les concepts d'énergie interne U , de travail W et de chaleur Q avant de donner une formulation plus précise du premier principe:

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

5.2. L'énergie interne U

5.2.1. Définition

- Rappel du chapitre 2 : Dans le cas du modèle du gaz parfait, l'énergie cinétique est la somme de l'énergie cinétique des molécules composant le système.
- Dans le cas général :
 - * U est la somme de toute l'énergie de toutes les molécules composant le système.
 - * U est une variable d'état
 - * U dépend de l'état macroscopique d'un système, U est une fonction d'état

Pour un gaz parfait :

- gaz parfait mono-atomique (rappel) :

$$U = \sum_{\text{molécules}} E_{\text{molécule}}^{\text{cin}}$$

avec $E_{\text{molécule}}^{\text{cin}} = f \cdot \frac{1}{2} k_B T$

degrés de liberté quadratique

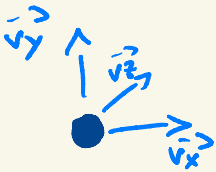
↑
principe d'équipartition de l'énergie

Cas d'un gaz mono-atomique : la molécule est un atome pouvant se déplacer en translation dans les trois directions (x,y,z) :

$$E_{\text{cin}} = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$$

$$\Rightarrow f = 3$$

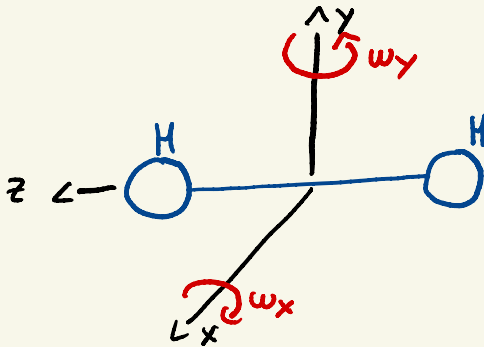
$$E_{\text{molécule}}^{\text{cin}} = \frac{3}{2} k_B T$$



$$\Rightarrow \boxed{U = \frac{3}{2} N k_B T}$$

— gaz parfait diatomique avec une liaison rigide :

Exemple : H_2



degrés de liberté quadratique :

— 3 translations : $\frac{1}{2}mv_x^2$,
 $\frac{1}{2}mv_y^2$, $\frac{1}{2}mv_z^2$

— 2 rotations : $\frac{1}{2}I_{O_x}\omega_x^2$
 $\frac{1}{2}I_{O_y}\omega_y^2$

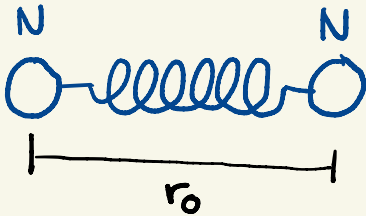
— on néglige le moment
d'inertie suivant la
liaison I_{O_z}

$$\Rightarrow f = 5$$

$$\Rightarrow U = \frac{5}{2} N k_B T$$

- gaz parfait diatomique avec une liaison élastique:

Exemple : N_2 à haute température



degrés de liberté quadratique:

- 3 translations + 2 rotations

- énergie potentielle de la liaison élastique : $E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} k (r - r_0)^2$

- énergie cinétique liée au déplacement des atomes:

$$E_{\text{cin, vib}} = \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2$$

$\hat{=}$ masse réduite

$$\Rightarrow f = 7$$

$$\Rightarrow U = \frac{7}{2} N k_B T$$

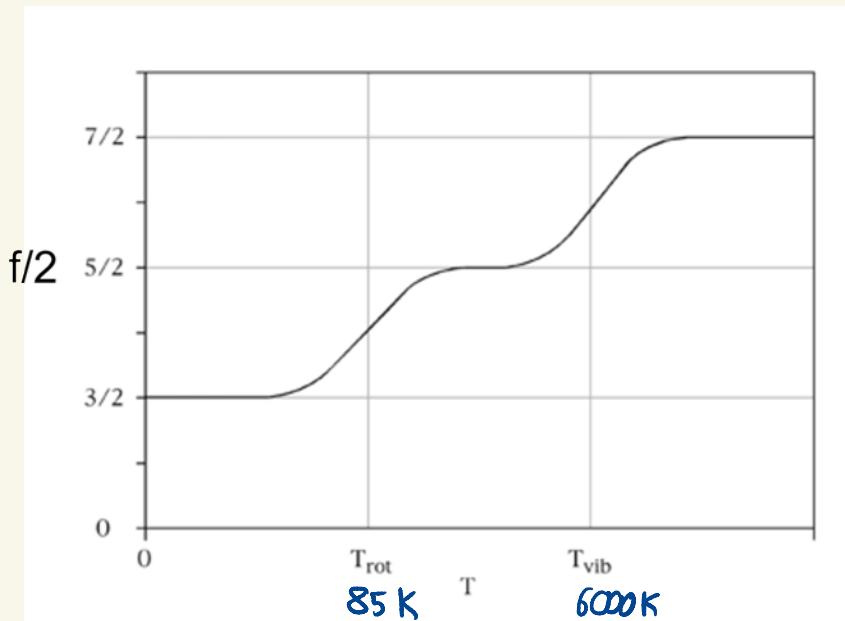
Ces relations seront utilisées plus tard dans le cours, lorsqu'on verra la chaleur spécifique d'un gaz à volume constant.

Remarque : pour un même élément, le nombre de degré de liberté quadratique dépend de la température.

En pratique, il y a une température minimale (ou énergie thermique minimale) pour rendre possible les différents mouvements (ou les différents modes).

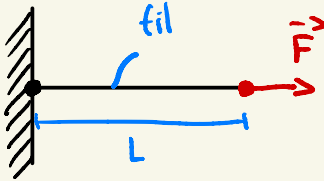
C'est ce qu'on appelle le gel des degrés de liberté.

Exemple pour H_2

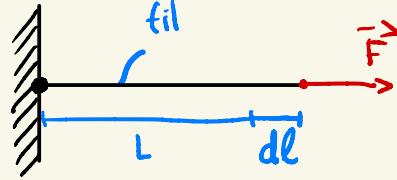


5.3. Echange d'énergie par travail

Travail élémentaire reçu par un fil (rappel mécanique)



①



②

Le travail élémentaire reçu par un fil au cours d'un allongement entre deux positions d'équilibre mécaniques distantes de dl est :

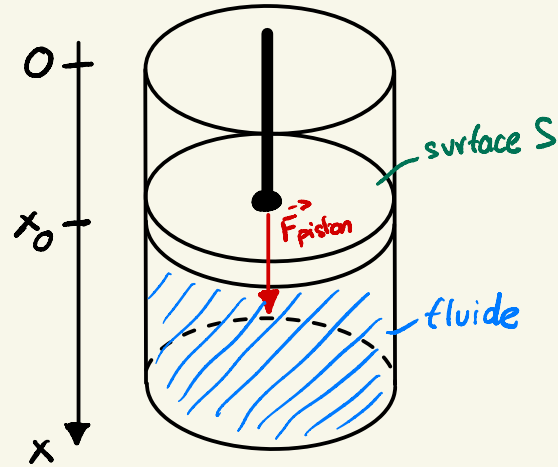
$$\boxed{\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{\ell} = F dl}$$

Remarques : • δW est un accroissement infinitésimal

• On note δW car on n'est pas sûr que W est une différentielle totale exacte. On verra que ce n'est pas le cas! ^ (cf. chapitre 1)

Travail élémentaire reçu par un fluide

5.3.1. Formulation générale



$$\delta W = \vec{F}_{\text{piston}} \cdot d\vec{x}$$

$$\delta W = F_{\text{piston}} dx$$

$$\delta W = \frac{F_{\text{piston}}}{S} S dx$$

$$\delta W = P_{\text{ext}} (-dV_{\text{fluide}})$$

Avec la pression extérieure $P_{\text{ext}} = \frac{F_{\text{piston}}}{S}$

$$\text{et } S dx = -dV_{\text{fluide}}$$

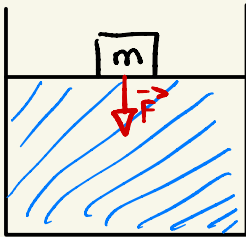
$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV$$

Remarque : Δ signe : comprimer un gaz ($dV < 0$) implique un travail positif ($-P_{\text{ext}} dV > 0$), le gaz a son énergie totale qui augmente

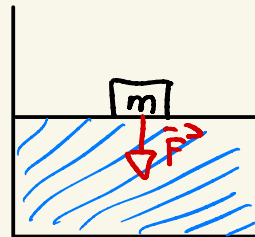
Pour une transformation d'un état A à B, le travail est calculé en faisant la somme/l'intégrale des travaux infinitésimaux :

$$W_{A \rightarrow B} = \int_A^B \delta W = - \int_A^B p_{\text{ext}} dV$$

Exemple : compression d'un gaz



①



②

Dans ce cas p_{ext} est constante

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_1^2 p_{\text{ext}} dV = - p_{\text{ext}} \int_{V_1}^{V_2} dV = - p_{\text{ext}} (V_2 - V_1)$$

$$W_{1-2} = - p_{\text{ext}} (V_2 - V_1)$$

Remarque: On ne peut pas aller plus loin à ce stade car on ne connaît pas p , uniquement le travail du poids avec p_{ext} .

Cas particulier : transformation quasi-statique :

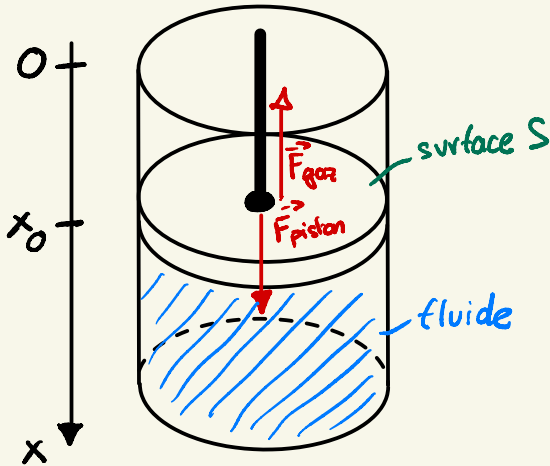
Une transformation quasi-statique est une transformation qui se déroule très lentement par rapport au temps que met le système à trouver son équilibre. Pour une transformation quasi-statique, le fluide reste à l'équilibre thermodynamique à chaque instant.

En notant τ = temps caractéristique de la transformation
 τ_{th} = temps de thermalisation (équilibre)

Si $\tau \gg \tau_{th}$ transformation quasi-statique
 $\tau \ll \tau_{th}$ transformation hors-équilibre

Remarque : Conséquence d'une transformation quasi-statique :
L'état d'équilibre peut être décrit grâce aux variables d'états et la transformation peut être représenté dans un diagramme d'état (p.ex. diagramme de Clapeyron p-V).

5.3.2. Travail élémentaire reçu par un fluide lors d'une transformation quasi-statique :



Transformation quasi-statique

=> Le système est à l'équilibre thermodynamique à chaque instant

La somme des forces exercées sur le piston est nulle.

$$\sum_{\text{piston}} \vec{F} = \vec{F}_{\text{piston}} + \vec{F}_{\text{gaz}} = \vec{0}$$

↙ pression du fluide

$$\|\vec{F}_{\text{piston}}\| = p_{\text{ext}} \cdot S = p \cdot S = \|\vec{F}_{\text{gaz}}\|$$

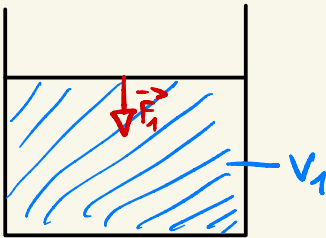
$$p_{\text{ext}} = p$$

On a donc :

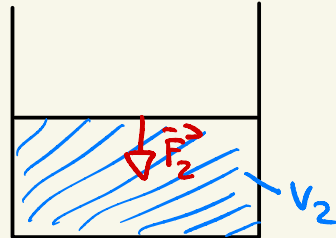
$$\boxed{\int W = -p dV}$$

Exemple : Compression quasi-statique d'un gaz parfait :

On considère cette fois-ci une compression quasi-statique d'un gaz parfait à température constante ($T = \text{cte}$).



①



②

$$\delta W = -pdV \quad \text{avec} \quad p = \frac{nRT}{V}$$

$$\begin{aligned} W &= \int_1^2 -pdV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \\ &= nRT \int_{V_2}^{V_1} \frac{1}{V} dV \end{aligned}$$

$$W = nRT \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

5.3.3. W n'est pas une différentielle totale exacte

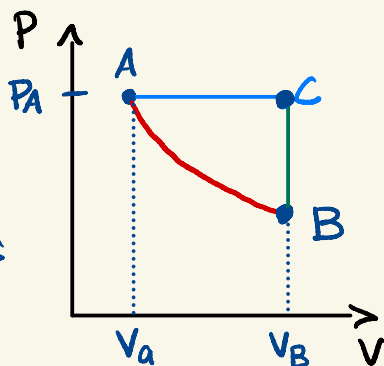
Est-ce que W dépend du chemin utilisé pour la transformation?

Exemple : transformation quasi-statique d'un gaz parfait

On connaît l'état initial A et l'état final B.

Si le calcul de W ne dépend pas du chemin, on peut calculer

W en choisissant 2 chemins arbitrairement et on trouverait le même résultat.



1^{er} chemin : **isotherme** A→B ($T = \text{cte}$)

$$W_{AB}^{(1)} = \int_A^B -P dV = -nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{V} dV = nRT \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right)$$

2^{ème} chemin : **isobare** A→C ($P = \text{cte}$) + **isochore** C→B ($V = \text{cte}$)

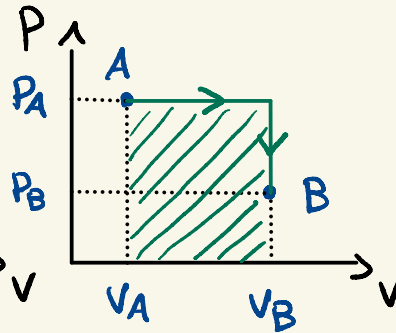
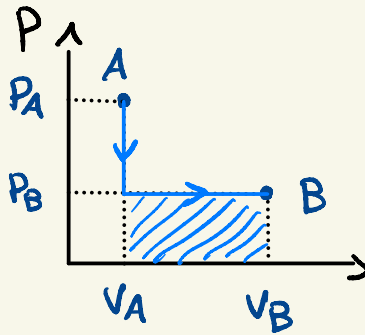
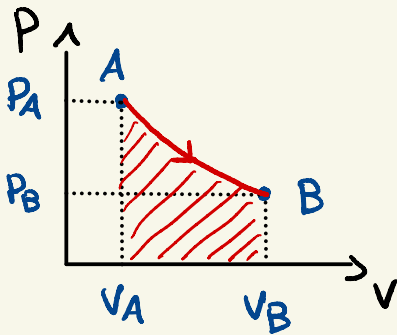
$$W_{AB}^{(2)} = \int_A^B -P dV = -P_A \int_{V_A}^{V_B} dV - P \int_{V_B}^{V_B} dV = P_A(V_A - V_B)$$

Comme $W_{AB}^{(1)} \neq W_{AB}^{(2)}$, SW n'est pas une différentielle totale exacte.

\Rightarrow On écrira SW au lieu de dW
et W au lieu de ΔW .

5.3.4. Interprétation graphique

Le travail échangé lors d'une transformation entre deux états A et B = aire sous la courbe d'un diagramme P-V.

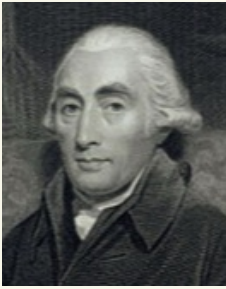


5.4. Echange d'énergie sous forme de chaleur

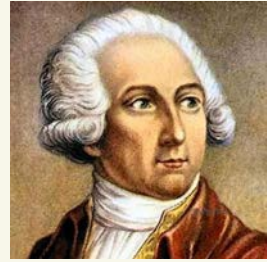
5.4.1. Histoire (simplifiée et incomplète)

- La théorie du calorique

Joseph Black (1728-1799)



A. Lavoisier (1743-1794)



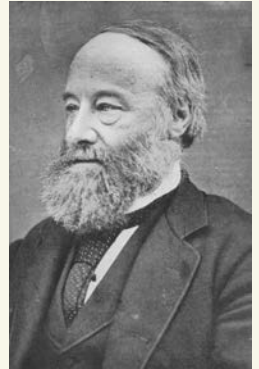
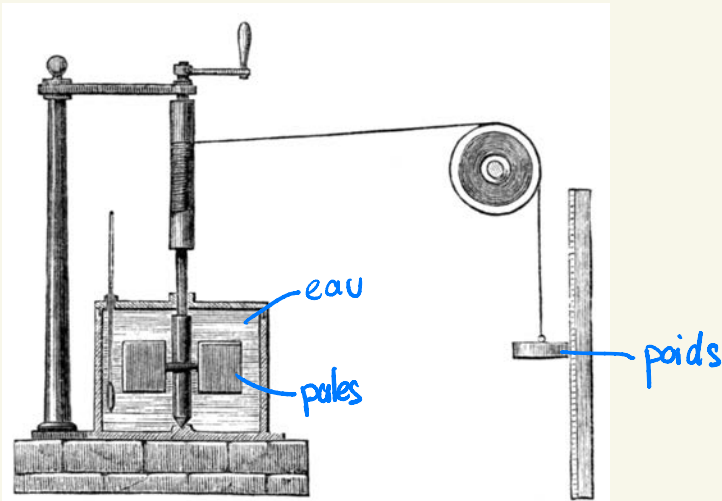
Théorie du calorique: le calorique est un fluide qui passe d'un corps à l'autre (du chaud au froid).
Il est perçu comme un corps sans masse qui est compris dans les solides et les liquides.

Le nom de **calorie** est resté comme unité de mesure pratique de la chaleur.

1 calorie = chaleur qui fait augmenter 1g d'eau de 1°C (entre 14.5°C et 15.5°C)

Remarque: Δ Notation : $1 \text{ Calorie} = 1000 \text{ calories} = 1 \text{ kcal}$
↑
↑
calorie des nutritionnistes

- Expérience de Joule : équivalence calorifique du travail
James Prescott Joule (1818 - 1889)



J.P. Joule observe que fournir du travail mécanique (brassage du liquide par les pales) au liquide fait augmenter sa température.

Cette observation va à l'encontre de l'existence d'un fluide calorique \Rightarrow abandon de la théorie du calorique

Bilan des connaissances :

- travail mécanique [J] et énergie calorifique [cal] sont de même nature : de l'énergie [J]
 \uparrow unité SI
- relation quantitative : $1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$
- On peut convertir de la chaleur en travail (S. Carnot 1824) et du travail en chaleur (J.P. Joule ~ 1845).

Le transfert d'énergie sous forme de chaleur entre le système et le milieu extérieur peut induire soit :

- une variation de température du système
- un changement de phase

Pour un changement de température, on introduit la notion de chaleur spécifique, pour le changement de phase, on introduit la notion de chaleur latente de transformation (cf. chapitre 4).

5.4.2. Chaleur spécifiques C

La chaleur spécifique ou capacité calorifique est la grandeur qui lie la chaleur à la température.

$$Q = C \Delta T$$

↑
chaleur spécifique du système

Sous forme infinitésimale (chaleur élémentaire) :

$$\delta Q = C dT$$

Notez qu'on a utilisé δQ et non pas dQ , on ne sait pas à priori si Q est une différentielle totale exacte.

- Remarques :
- En général C dépend de la température
 - C dépend du type de transformation (à pression constante, volume constant...)
 - \triangle Bien vérifier les unités, on utilise parfois la chaleur spécifique massique c_m ou la chaleur spécifique molaire C_m
$$C = m c_m = n C_m$$

Unités :

$$C \text{ [J K}^{-1}\text{]} \quad C_m \text{ [J K}^{-1} \text{mol}^{-1}\text{]}$$
$$c_m \text{ [J K}^{-1} \text{kg}^{-1}\text{]}$$

- $c_m [J K^{-1} kg^{-1}]$ la chaleur spécifique est souvent utilisée pour des substances solides ou liquides.
- Pour des gaz, on utilisera le plus souvent la chaleur spécifique C ou la chaleur spécifique molaire.



Pour les gaz C dépend du type de transformation et C sera différente si le processus est à volume ou pression constante.

5.4.2.1. Chaleur spécifique d'un gaz à volume constant

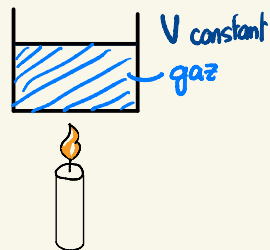
- Soit un gaz dans un volume V à la pression P .

$$\text{On a } Q = C_v \Delta T$$

$\hookrightarrow [J K^{-1}]$

$$\text{ou } Q = n C_{vm} \Delta T$$

$\hookrightarrow [J K^{-1} mol^{-1}]$



Comme $V = \text{cte} \Rightarrow W = -P_{\text{ext}} dV = 0$

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

$$\Delta U = C_v \Delta T$$

ou sous forme différentielle :

$$du = C_v dT$$

On a trouvé une expression pour la chaleur spécifique d'un gaz à volume constant :

$$C_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v$$

Cas d'un gaz parfait:

Première loi de Joule:

↗ Pour un gaz parfait, U ne dépend que de T .

- gaz parfait monoatomique : $U = \frac{3}{2} N k_B T$

$$\Rightarrow C_V = \frac{3}{2} N k_B$$

et avec $N = n N_A$ et $N_A \cdot k_B = R$ (cf. chapitre 2)

$$C_V = \frac{3}{2} n R$$

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

ou $C_{Vm} = \frac{3}{2} R$

$$\Rightarrow C_{Vm} = 12.47$$

- gaz parfait diatomique avec liaison rigide : $U = \frac{5}{2} n R T$

$$\Rightarrow C_V = \frac{5}{2} n R \quad \text{ou} \quad C_{Vm} = \frac{5}{2} R$$

$$\Rightarrow C_{Vm} = 20.79$$

- gaz parfait diatomique avec liaison élastique : $U = \frac{7}{2} n R T$

$$\Rightarrow C_V = \frac{7}{2} n R \quad \text{ou} \quad C_{Vm} = \frac{7}{2} R \Rightarrow C_{Vm} = 29.10$$

$$C_{Vm} = \frac{f}{2} R$$

f : nombre de degré de liberté quadratiques du système

	c_V (kJ/kg.K)	c_P (kJ/kg.K)	C_V (J/mol.K)	C_P (J/mol.K)	$C_P - C_V$ (J/mol.K)	$\gamma = C_P/C_V$
He	3,38	5,18	12,5	20,8	8,3	1,67
Ne	0,62	1,03	12,47	20,80	8,3	1,67
N ₂	0,74	1,04	20,7	29,09	8,4	1,40
O ₂	0,65	0,91	21,05	29,43	8,4	1,40
CO ₂	0,64	0,83	28,46	36,96	8,5	1,30
H ₂ O(100°C)	1,46	2,01	25,95	34,32	8,4	1,32

5.4.2.2. Chaleur spécifique d'un gaz à pression constante

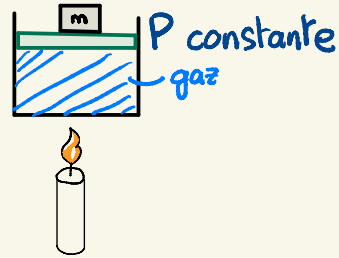
- Soit un gaz soumis à une pression constante

$$\text{On a } Q = C_p \Delta T$$

ou $[J K^{-1}]$

$$Q = n C_{pm} \Delta T$$

$[J mol^{-1} K^{-1}]$



Comme V n'est pas constant, on a une partie de l'énergie qui est échangée sous forme de travail. Il s'agit du travail nécessaire à faire bouger le piston. On considère ici une transformation quasi-statique.

$$W = - p \Delta V$$

Il y a également une partie de l'énergie échangée sous forme de chaleur: $Q = C_p \Delta T$

On a donc: $\Delta U = W + Q$

$$\Delta U = -P \Delta V + C_p \Delta T$$

Dans ce cas (p constante), il est utile d'introduire une nouvelle fonction d'état :

Enthalpie : $H = U + pV$

Avec cette définition : $dH = dU + \underbrace{dp}_{=0} V + p dV$

$$dH = -p dV + C_p dT + p dV$$

$$dH = C_p dT$$

$$\Rightarrow C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p \quad \text{ou}$$

$$C_{pm} = \frac{1}{n} \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p$$

Cas d'un gaz parfait:

Prenons cette fois-ci le cas général d'un gaz parfait composé de molécules ayant f degrés de liberté quadratiques.

$$H = U + pV = \frac{f}{2} nRT + nRT$$

$$H = \frac{f+2}{2} nRT$$

Seconde loi de Joule:
Pour un gaz parfait,
l'enthalpie ne dépend
que de la température

$$C_p = \frac{f+2}{2} nR$$

ou

$$C_{pm} = \frac{f+2}{2} R$$

$$- f=3 \Rightarrow C_{pm} = 20.79$$

$$- f=5 \Rightarrow C_{pm} = 29.10$$

$$- f=7 \Rightarrow C_{pm} = 37.41$$

	c_v (kJ/kg.K)	c_p (kJ/kg.K)	C_{Vm} (J/mol.K)	C_{Pm} (J/mol.K)	$C_{Pm} - C_{Vm}$ (J/mol.K)	$\gamma = C_p/C_v$
He	3,38	5,18	12,5	20,8	8,3	1,67
Ne	0,62	1,03	12,47	20,80	8,3	1,67
N ₂	0,74	1,04	20,7	29,09	8,4	1,40
O ₂	0,65	0,91	21,05	29,43	8,4	1,40
CO ₂	0,64	0,83	28,46	36,96	8,5	1,30
H ₂ O(100°C)	1,46	2,01	25,95	34,32	8,4	1,32

On peut définir le coefficient adiabatique pour les gaz parfaits :

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{f+2}{f}$$

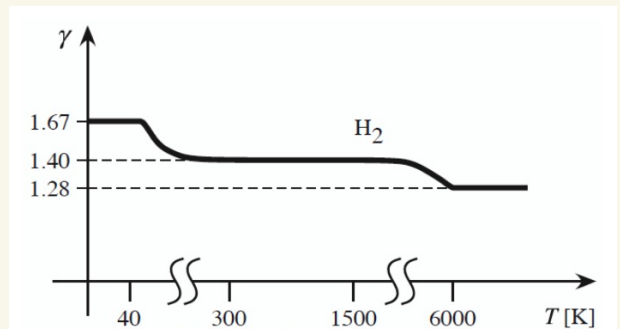
$$- f=3 \Rightarrow \gamma = \frac{5}{3} = 1.67$$

$$- f=5 \Rightarrow \gamma = \frac{7}{5} = 1.40$$

$$- f=7 \Rightarrow \gamma = \frac{9}{7} = 1.29$$

	c_V (kJ/kg.K)	c_P (kJ/kg.K)	C_V (J/mol.K)	C_P (J/mol.K)	$C_P - C_V$ (J/mol.K)	$\gamma = C_P/C_V$
He	3,38	5,18	12,5	20,8	8,3	1,67
Ne	0,62	1,03	12,47	20,80	8,3	1,67
N ₂	0,74	1,04	20,7	29,09	8,4	1,40
O ₂	0,65	0,91	21,05	29,43	8,4	1,40
CO ₂	0,64	0,83	28,46	36,96	8,5	1,30
H ₂ O(100°C)	1,46	2,01	25,95	34,32	8,4	1,32

Remarque : pour un même élément, le nombre de degré de liberté quadratique dépend de la température. C'est ce qu'on appelle le gel des degrés de liberté.



On peut également trouver une relation entre C_v et C_p :

Relation de Mayer
pour un gaz
parfait

$$C_p - C_v = nR$$

ou

$$C_{pm} - C_{vm} = R$$

Résumé des relations pour un gaz parfait :

1^{ère} loi de Joule :

$$dU = \frac{f}{2} nR dT = C_v dT \quad \text{avec} \quad C_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v = \frac{f}{2} nR$$

2^{ème} loi de Joule :

$$dH = \frac{f+2}{2} nR dT = C_p dT \quad \text{avec} \quad C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p = \frac{f+2}{2} nR$$

relation de Mayer

$$C_p - C_v = nR$$

coefficient adiabatique

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{f+2}{f} > 1$$

5.4.5 Chaleur latente de transformation

Rappel du chapitre 4 :

Tous les changements de phase entre solide, liquide et gaz sont accompagnés d'un échange d'énergie sous forme de chaleur, appelé chaleur latente de transformation L .

chaleur latente de transformation L :

quantité d'énergie nécessaire pour qu'une substance change de phase sans changement de température ni de pression :

$$L = \left. \frac{SQ}{dm} \right|_{P,T} \quad [J \, kg^{-1}]$$

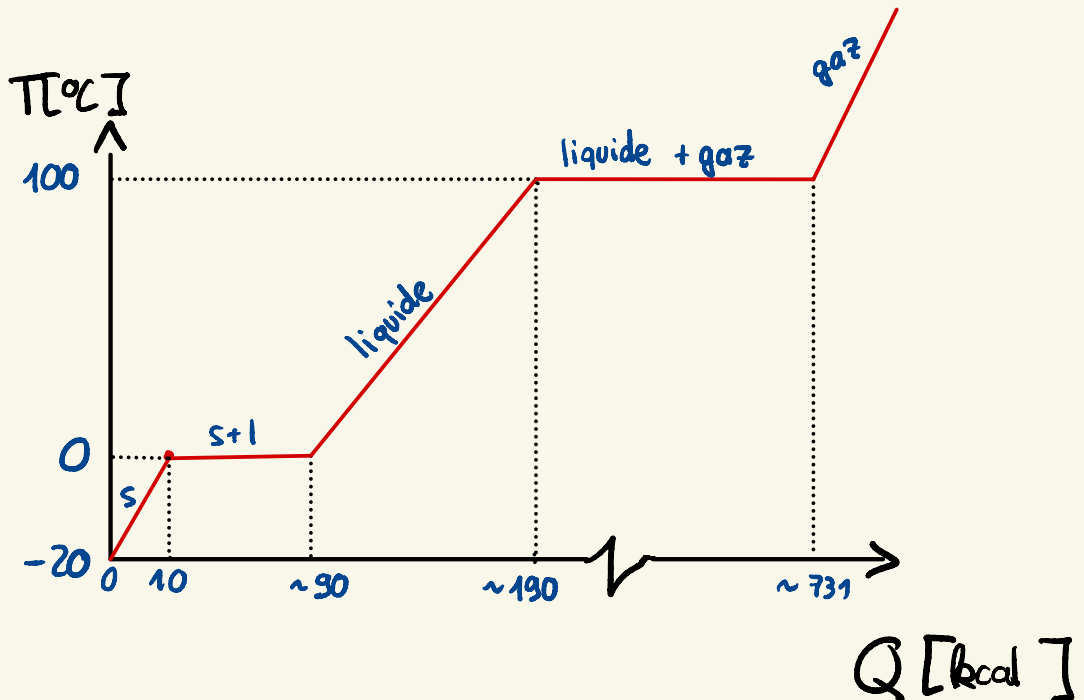
Avec SQ la quantité de chaleur à fournir au système de masse dm pour effectuer la transformation en gardant P et T constants.

- Exemple pour 1 kg H_2O à $P = 1 \text{ atm}$

H_2O	$c_{pm} [J \text{ kg}^{-1} K^{-1}]$	$c_{pm} [kcal \text{ kg}^{-1} K^{-1}]$
gaz	1850	$\sim 0,44$
liquide	4185	1
solide ($0^\circ C$)	2060	$\sim 0,5$

$$L_{\text{fusion}} (T=0^\circ C) = 334 \text{ kJ K}^{-1} \sim 80 \text{ kcal K}^{-1}$$

$$L_{\text{vaporisation}} (T=100^\circ C) = 2265 \text{ kJ K}^{-1} \sim 541 \text{ kcal K}^{-1}$$



- Exemples de chaleur latente de fusion et vaporisation à pression atmosphérique :

Substance	$L_{\text{fusion}} [\text{kJ kg}^{-1}]$	$T_{\text{fusion}} [^{\circ}\text{C}]$	$L_{\text{vaporisation}} [\text{kJ kg}^{-1}]$	$T_{\text{vaporisation}} [^{\circ}\text{C}]$
H ₂ O	334	0	2265	100
H ₂	57.8	-259	452	-253
N ₂	25.7	-210	200	-196
Hg	11.3	-39	272	357
Cu	205	1083	4774	2595

5.4.6 Q n'est pas une différentielle totale exacte

Retraisons le même exercice que pour le travail W .

Est-ce que Q dépend du chemin utilisé pour la transformation?

Exemple : transformation quasi-statique d'un gaz parfait

- A et B sont sur une isotherme

$$T_A = T_B = T$$

et $P_A V_A = nRT \Rightarrow T = \frac{P_A V_A}{nR}$

- $P_A V_B = nRT_C \Rightarrow T_C = \frac{P_A V_B}{nR} = \frac{V_B}{V_A} T$

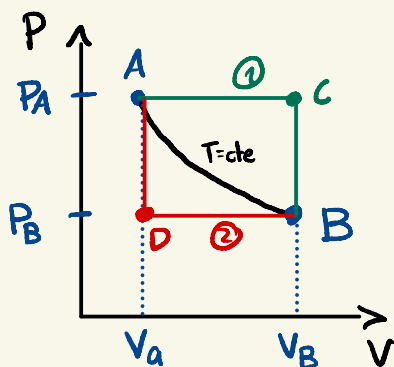
- $P_B V_A = nRT_D \Rightarrow T_D = \frac{P_B V_A}{nR} = \frac{V_A}{V_B} T$

$$Q_{\textcircled{1}} = C_p(T_C - T) + C_v(T - T_C)$$

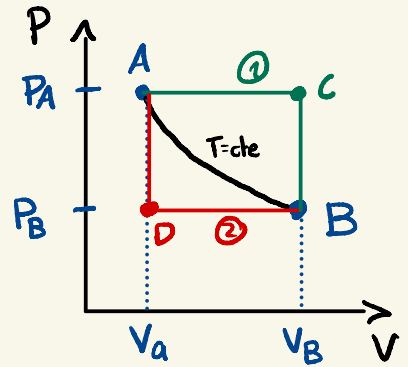
$$= (C_p - C_v)(T_C - T)$$

$$= nR \left(\frac{V_B}{V_A} T - T \right)$$

$$= nR \left(\frac{V_B - V_A}{V_A} \right) T$$



$$\begin{aligned}
 Q_{\textcircled{2}} &= C_v(T_D - T) + C_p(T - T_D) \\
 &= (C_v - C_p)(T_D - T) \\
 &= -nR \left(\frac{V_A}{V_B} T - T \right) \\
 &= -nR \left(\frac{V_A - V_B}{V_B} \right) T \\
 &= nR \left(\frac{V_B - V_A}{V_B} \right) T
 \end{aligned}$$



Comme $V_A \neq V_B \Rightarrow Q_{\textcircled{1}} \neq Q_{\textcircled{2}}$

δQ n'est pas une différentielle totale exacte

\Rightarrow On écrira $\int Q$ au lieu de dQ
et Q au lieu de ΔQ

5.5. Le premier principe de la thermodynamique

On a vu que le travail (échange d'énergie macroscopique) et la chaleur (échange d'énergie microscopique) ne sont pas des différentielles totales exactes.



W et Q dépendent du chemin utilisé pour la transformation



W et Q ne sont pas des grandeurs conservatives

MAIS : $dU = \delta W + \delta Q$ est une grandeur conservée !

Remarque : • C'est l'énergie totale qui est conservée

$$dE = d(E_{\text{cin}}^{\text{macro}} + E_{\text{pot}}^{\text{macro}} + U) = \delta W + \delta Q$$

Dans les problèmes qu'on considère généralement dans ce cours :

- le système est macroscopiquement au repos $\Rightarrow E_c^{\text{macro}} = 0$
- le système est soumis à des champs extérieurs négligeables ou constants $\Rightarrow E_p^{\text{macro}} = \text{constant}$

On a donc

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

ou $\Delta U = Q + W$

Premier
principe

dU est une différentielle totale exacte, sa valeur ne dépend pas du chemin utilisé pour la transformation.

Implication du premier principe :

$$\Delta U = W + Q$$

$$\underbrace{\int_A^B dU = U_B - U_A}_{\text{Indépendants du chemin}} = \underbrace{\int_{C_{A \rightarrow B}} \delta W + \int_{C_{A \rightarrow B}} \delta Q}_{\text{dépendants du chemin}}$$

Indépendants
du chemin

dépendants du chemin

($C_{A \rightarrow B}$ doit être le même pour
les 2 intégrales)

\Rightarrow Pour calculer ΔU entre A et B on peut choisir le chemin qui va nous simplifier les calculs
(exp: transformations avec p, V ou T constant)

5.6. Applications du premier principe

Nous pouvons étudier 4 types de transformations particulières :

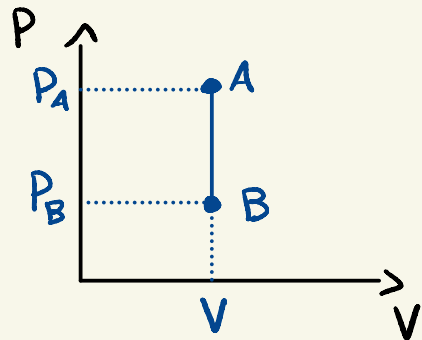
- 1) Isochore ($V = \text{constante}$)
- 2) Isobare ($p = \text{constante}$)
- 3) Isotherme ($T = \text{constante}$)
- 4) Adiabatique ($Q = 0$, pas d'échange de chaleur)

Étudions chacune de ces transformations pour un gaz parfait et en utilisant le premier principe. On suppose que ces transformations sont quasi-statiques.

1) Isochore ($V = \text{constant}$)

$$\delta W = -p \underbrace{dV}_{=0} = 0$$

$$\Rightarrow dU = \delta Q = \frac{f}{2} n R dT$$

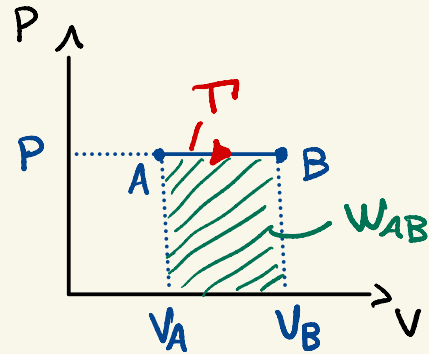


2) Isobare ($P = \text{constante}$)

$$\delta W = -p dV$$

$$W_{AB} = \int_A^B \delta W$$

$$= \int_{V_A}^{V_B} -p dV = -p(V_B - V_A) = p(V_A - V_B) < 0$$



La détente isobare fournit du travail à l'extérieur!

$W_{BA} = p(V_B - V_A)$ La compression isobare utilise du travail de l'extérieur!

3) Isotherme ($T = \text{constante}$)

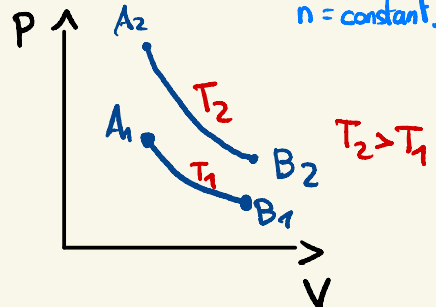
$$T = \text{constante} \Rightarrow pV = nRT = \text{constante}$$

(pour un système fermé
 $n = \text{constant}$)

$$\text{1er principe: } dU = \delta W + \delta Q$$

$$\text{et } dU = \frac{f}{2} nR \underbrace{dT}_{=0} = 0$$

$$\Rightarrow \delta Q = -\delta W$$



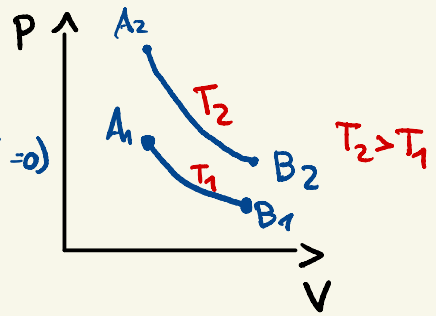
$$\boxed{SQ = -SW}$$

- Pour une compression isotherme ($dV < 0, dT = 0$)

$$SW = -pdV > 0$$

$$\Rightarrow SQ < 0$$

Le système fournit de l'énergie sous forme de chaleur
mais en gagne sous forme de travail



- Pour une détente isotherme ($dV > 0, dT = 0$)

$$SW = -pdV < 0$$

$$\Rightarrow SQ > 0$$

Le système gagne de l'énergie sous forme de chaleur
mais en fournit sous forme de travail.

Calculons plus précisément le travail fournit/gagné par le système pour une détente/compression isotherme.

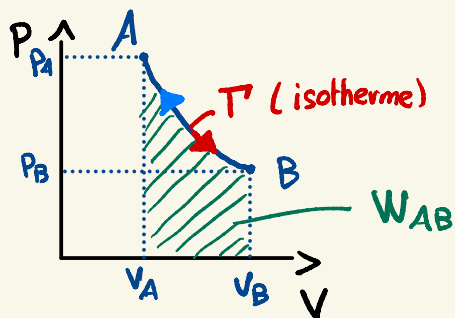
Détente isotherme :

$$W_{AB} = \int_{A, T}^B \delta W$$

$$= \int_{V_A}^{V_B} -P dV$$

$$= - \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$
$$= nRT \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) < 0$$

le gaz fournit
du travail



Compression isotherme:

$$W_{AB} = \int_{B, T}^A \delta W = nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) > 0$$

le gaz utilise du travail pour
effectuer la compression

4) Adiabatique ($SQ = 0$)

$$dU = SW + \underbrace{SQ}_{=0}$$

$$\text{et } dU = nC_{v,m}dT$$

$$\Rightarrow nC_{v,m}dT = -pdV$$

$$nC_{v,m}dT = -\frac{nRT}{V}dV$$

$$C_{v,m}dT + \frac{RT}{V}dV = 0$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} + \frac{R}{C_{v,m}} \frac{dV}{V} = 0$$

$$\hookrightarrow \frac{R}{C_{v,m}} \overset{\substack{\text{Relation de Moyer} \\ \downarrow}}{=} \frac{C_{p,m} - C_{v,m}}{C_{v,m}} \overset{\substack{\gamma \text{ coeff. adiabatique} \\ \downarrow}}{=} \gamma - 1$$

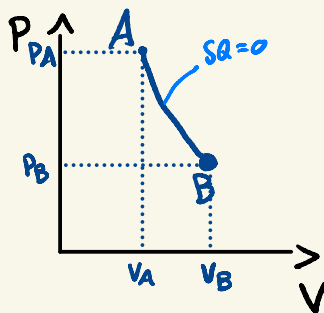
$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

En intégrant on trouve :

$$\ln(T) + (\gamma - 1) \ln(V) = \text{constante}$$

$$\ln(T) + \ln(V^{\gamma-1}) = \text{constante}$$

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



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

Ou en terme de p et V:

$$T = \frac{PV}{nR}$$

$$\Rightarrow \frac{PV}{nR} V^{\gamma-1} = \text{constante}$$

(nR) constante

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

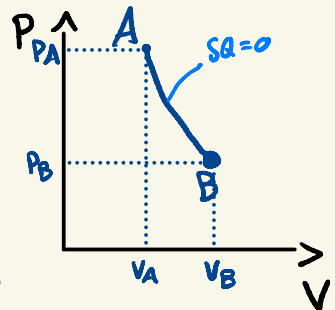
Rappel : $\gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1$ est l'exposant adiabatique

Pour une compression adiabatique:

$$\Delta U = -P \Delta V = n C_{v,m} \Delta T$$

$\Delta V < 0$
 > 0

$$\Rightarrow \Delta T > 0$$



Pour une détente adiabatique $\Delta T < 0$

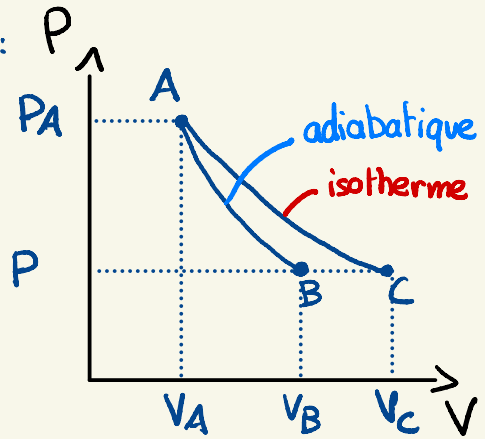
Comparaison isotherme / adiabatique:

isotherme:

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$\text{pente } \frac{dP}{dV} = -\frac{nRT}{V^2}$$

$$\frac{dP}{dV} = -\text{cte } V^{-2}$$



adiabatique: $P = \text{cte } V^{-\gamma}$

$$\frac{dP}{dV} = -\text{cte } V^{-\gamma-1}$$

$-\gamma-1 < -2 \Rightarrow$ l'adiabatique a une pente plus raide que l'isotherme

Remarque: Certaines transformations sont adiabatiques parce qu'elles sont très rapides.

Ces transformations ne sont pas quasi-statiques (irréversibles) et ne peuvent pas être représentées dans un diagramme d'état.

Exemple: détente de Joule