

CHAPITRE 3 : LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE POUR UN SYSTEME FERME

I. INTRODUCTION

Le premier principe ou principe d'équivalence ou encore appelé principe de conservation d'énergie, permet de faire le bilan des différentes formes d'énergies relatives à un système lors d'une transformation donnée, mais sans pour autant indiquer le sens du déroulement de cette transformation (il considère que toutes les transformations sont possibles). Il ne tient pas compte du caractère d'irréversibilité d'une opération.

II. FORMES D'ENERGIE

II.1. Travail

II.2.1. Définition

Le travail c'est l'énergie qui intervient dès qu'il y a mouvement ou déformation d'un corps.

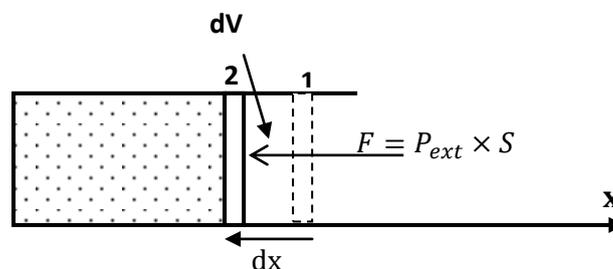
Pour bouger un corps sur une distance L , admettons qu'il faille développer une force constante F . Dans ce cas il faut dépenser une énergie :

$$W_{0 \rightarrow L} = \int_0^L F dx$$

Comme cette énergie provoque le déplacement du corps, on dit qu'il s'agit d'un *travail* qu'on note W : **le travail est une énergie mécanique.**

II.2.2. Travail des forces de pression

Soit le système thermodynamique constitué d'un gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston mobile.



$\partial W = -F_{ext} \cdot dX$: Travail élémentaire reçu par le fluide, de la part du milieu extérieur.

D'où $\partial W = -P_{ext} \cdot S \cdot dX$ car $F_{ext} = P_{ext} S$

Alors $\partial W = -P_{\text{ext}} \cdot dV$

Avec dV : variation de volume de fluide : $dV = V_2 - V_1 =$ volume balayé par le piston.

Lorsqu'un gaz passe d'un état initial $I(P_I, V_I)$ à un état final $F(P_F, V_F)$ d'une façon réversible, il échange un travail W avec le milieu extérieur donné par :

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} \cdot dV \quad \text{En joule (J)}$$

Si $P_{\text{ext}} = \text{cte} \implies W = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$, $W < 0$ si $V_2 > V_1$. Le système (gaz) fournit du travail

➤ Transformation réversible (ou quasi-statique) $P_{\text{ext}} = P_{\text{système}}$

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} \cdot dV = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{système}} \cdot dV \quad \text{Avec } P_{\text{système}} = f(V, \dots)$$

➤ Transformation irréversible (non quasi-statique)

Au cours de cette transformation rapide, la pression du système n'est pas définie, contrairement à la pression extérieure qui reste constante et conserve sa valeur P_{ext} . Le seul travail reçu par le système sera donc celui du milieu extérieur et on écrira donc:

$P_{\text{ext}} = P_f = \text{cte}$ (Pression du système à la fin de la transformation).

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} \cdot dV = -P_{\text{ext}} \int_{V_i}^{V_f} dV = -P_{\text{ext}} \Delta V$$

II.2.3. Représentation graphique du travail de forces de pression dans le diagramme de CLAPYRON (P, V)

Les systèmes thermodynamiques auxquels nous nous intéressons, sont des systèmes bivariants, leurs états peuvent être représentés sur un diagramme plan, sur lequel sont tracés un certain nombre d'isovaleurs ou courbe de niveau.

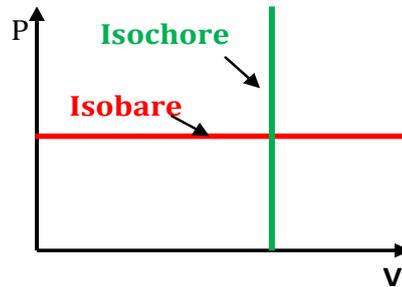
Parmi les nombreux systèmes thermodynamiques, on utilise le diagramme de Clapeyron dans lequel, on représente les propriétés du fluide en portant en abscisse le volume massique v et en ordonnée la pression P .

Le diagramme de Clapyron c'est un des outils de base pour l'étude thermodynamique, il permet :

- De représenter graphiquement les cycles thermodynamiques
- D'estimer l'état thermodynamique des différents points du cycle

a) Représentation des isobares et isochores

Dans un digramme de Clapeyron les isobares sont des droites horizontales et les isochores sont des droites verticales



- Les isobares se déduisent les unes des autres par des translations // à l'axe des abscisses
- Les isochores se déduisent les unes des autres par des translations // à l'axe des ordonnées

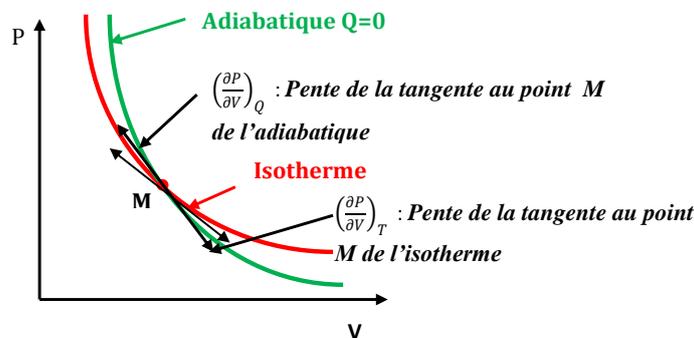
b) Représentation des isothermes et adiabatiques

- Pour une transformation isotherme d'un gaz parfait $PV = \text{cte}$ d'où $P = \frac{\text{cte}}{V}$

Donc, dans un digramme de Clapeyron les isothermes sont des hyperboles : $P = \frac{1}{V}$

- De même pour une transformation adiabatique réversible $PV^\gamma = \text{cte}$ d'où $P = \frac{\text{cte}}{V^\gamma}$

Donc dans un digramme de Clapeyron les isothermes sont des hyperboles : $P = \frac{1}{V^\gamma}$



Soit $(\frac{\partial P}{\partial V})_Q$ et $(\frac{\partial P}{\partial V})_T$ respectivement les pentes des tangentes à l'adiabatique et à l'isotherme au point M

La pente de tangente à l'isotherme $(\frac{dP}{dV})_T = -\frac{P}{V}$

Et la de tangente à l'adiabatique $(\frac{dP}{dV})_Q = -\gamma \frac{P}{V}$

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_Q = \gamma \left(\frac{dP}{dV}\right)_T$$

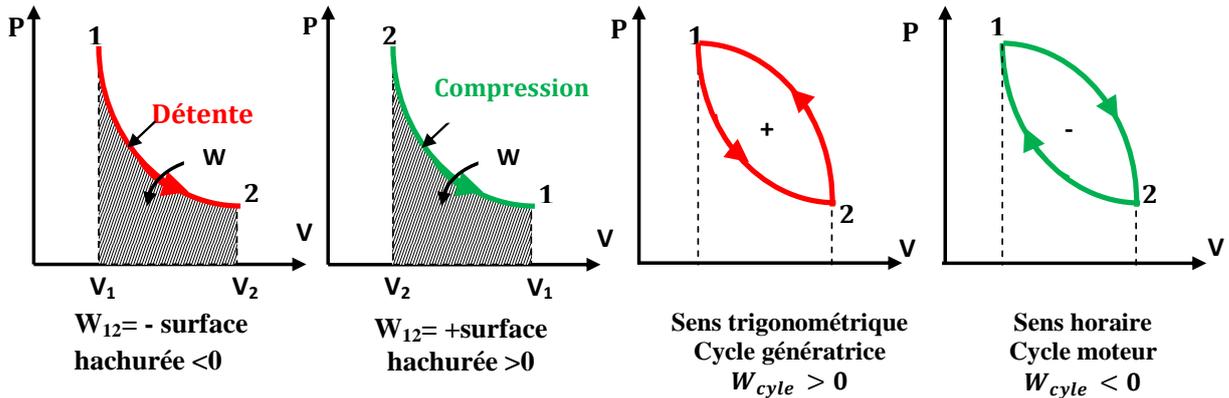
Donc pour un fluide monophasique $(\frac{\partial P}{\partial V})_Q > (\frac{\partial P}{\partial V})_T$

c) Représentation du travail de force de pression

Pour une transformation élémentaire, le travail $\partial W_{12} = -PdV$

Pour une transformation finie de 1 \rightarrow 2 : $|W_{12}| = \text{aire hachurée}$

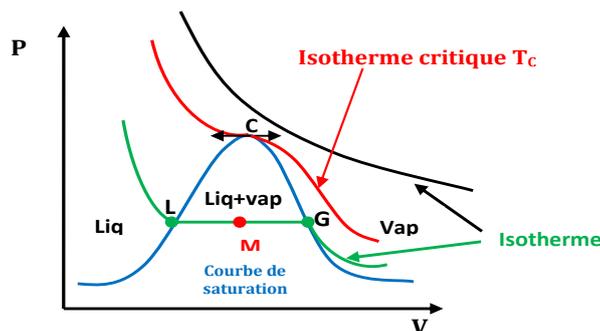
- $W_{12} > 0$ si le volume V diminue
- $W_{12} < 0$ si le volume V augmente



Pour le cas d'un cycle : $W_{\text{cycle}} = \text{air du cycle}$

- $W_{\text{cycle}} > 0$ si le cycle est parcouru dans le sens trigonométrique
- $W_{\text{cycle}} < 0$ si le cycle est parcouru dans le sens horaire

d) Cas d'un fluide diphasique (vapeur d'eau)



Les isothermes sont des isobares pour un mélange biphasé (liquide-vapeur).

Le taux de vapeur saturante x_v d'un mélange liquide-vapeur est donnée par la règle des moments chimiques d'un mélange liquide-vapeur est donnée par la règle des moments

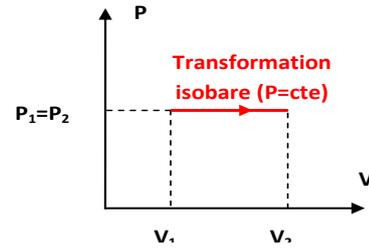
$$x_v = \frac{LM}{LG}$$

Applications

On distingue alors plusieurs cas :

1. transformation isobare (p = cte)

$$W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} \cdot dv = -p(V_2 - V_1)$$



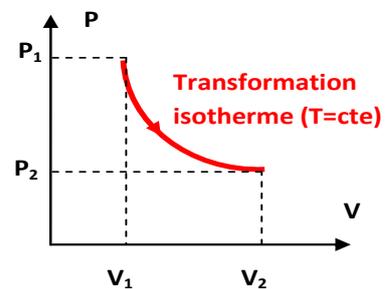
2. transformation isotherme réversible d'un gaz parfait

$\delta W_{\text{rev}} = -P \cdot dV$ avec $PV = nRT$: gaz parfait et $T = \text{cte}$ (isotherme)

Le travail infinitésimal s'écrit donc $\delta W_{\text{rev}} = -\frac{nRT}{V} dV = -nRT \frac{dV}{V}$

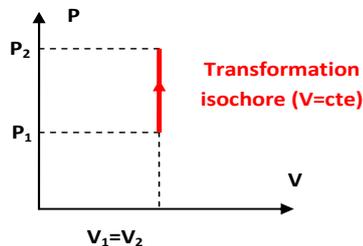
Et pour la transformation finie on aura en intégrant

$$W_{\text{rev}} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -nRT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$



3. Transformation isochore (V = cte)

Alors, $dV = 0$ et le travail est nul, $W_{12} = 0$



II.2. Chaleur Q

La chaleur est une forme spéciale de l'énergie :

- c'est une énergie exprimée en joule [J] ou [kcal]
- à l'échelle microscopique, c'est une énergie échangée sous forme **désordonnée** par agitation moléculaire (c.à.d par chocs entre les molécules en mouvement)
- elle s'écoule toujours d'une source chaude vers une source froide
- la chaleur n'est pas une fonction d'état

On distingue entre deux types de chaleur :

II.2.1. La chaleur sensible

- × Elle est liée à une variation de température ΔT du système par suite d'un réchauffement ou d'un refroidissement
- × Elle est proportionnelle à la masse de matière et à la différence de température
 - Pour une transformation infinitésimale : $\delta Q = mC dT$

Où, C désigne la chaleur massique du matériau ou fluide exprimée en $[Jkg^{-1}K^{-1}]$

- Transformation finie

La chaleur Q échangée lors d'une transformation finie entre l'état 1 et l'état 2 s'obtient en intégrant la relation précédente valable pour une transformation infinitésimale. On distingue alors plusieurs cas selon la valeur de C :

$$Q_{12} = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot C \cdot dT$$

- La chaleur massique reste constante (C= cte)

Alors,
$$Q_{12} = \int_{T_1}^{T_2} mCdT = mC \int_{T_1}^{T_2} dT = mC(T_2 - T_1)$$

Soit,
$$Q_{12} = mC\Delta T = mC(T_2 - T_1)$$

- **la chaleur massique varie**, valeur moyenne $C = Cm|_{T_1}^{T_2}$

C varie dans l'intervalle $[T_1, T_2]$, on prend alors une valeur moyenne pour $C = Cm|_{T_1}^{T_2}$

$$Q = m \cdot Cm|_{T_1}^{T_2} \cdot (T_2 - T_1)$$
 ou la valeur moyenne ;

$$C_{mT_1}^{T_2} = \frac{C_{m0}^{T_2} T_2 - C_{m0}^{T_1} T_1}{T_2 - T_1}$$

=> la valeur moyenne est calculée à partir de Tables donnant $Cm|_0^T$

- La chaleur massique est une fonction de T : $C = f(T) = a_0 + aT + bT^2$

D'où
$$Q_{12} = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot C \cdot dt = m \int_{T_1}^{T_2} (a_0 + aT + bT^2 + \dots) dT$$

On distingue généralement entre chaleurs massiques à pression constante ou volume constant, notée C_p ou C_v :

- pour les solides ou liquides, on a : $C_p \sim C_v = C$
- mais pour les gaz : $C_p \neq C_v$ et $C_p/C_v = \gamma$

II.2.2. La chaleur latente

La matière peut être **solide, liquide** ou **gazeuse**. Le changement d'état physique d'un corps se fait toujours à la température constante et à pression constante. On passe d'un état physique à un autre état par échange de chaleur appelée **chaleur latente**, donc, la chaleur latente C'est une chaleur qui est consommée où produite par un système qui change de phase. Sa température reste constante.

La chaleur latente est la chaleur nécessaire à 1 kg de matière pour changer d'état à température constante, elle est définie par :

$$Q = mL$$

Où, L est la chaleur massique associée à un changement d'état, cette chaleur est soit libérée (V-> L) ou absorbée (L-> V). On distingue entre chaleurs latentes de fusion, de vaporisation, de sublimation etc...

Exemple

Enoncé :

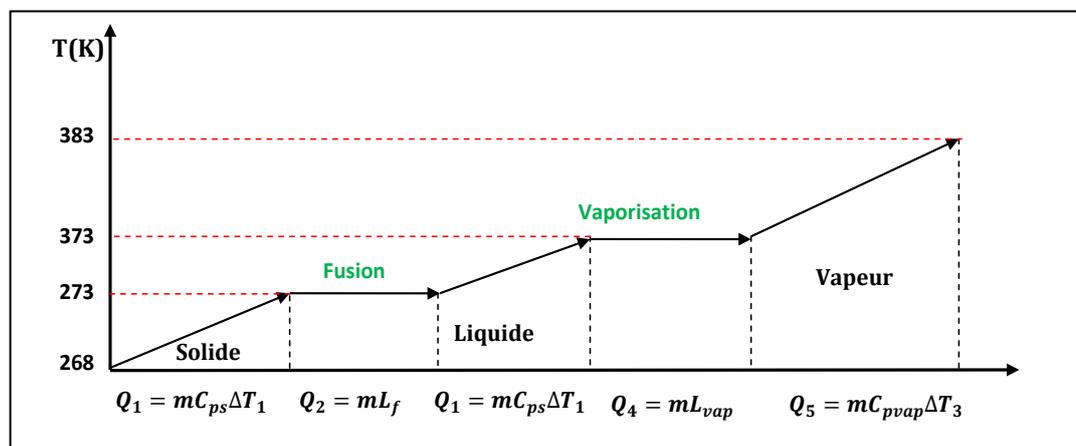
Quelle quantité de chaleur faut-il fournir, à la pression atmosphérique, à 100g de glace, initialement à 268 K, pour la transformer en vapeur d'eau à 383 K.

On donne : $L_f=6 \text{ KJ.mol}^{-1}$, $L_v=44 \text{ KJ.mol}^{-1}$, $C_p(\text{H}_2\text{O})_s=37,6\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $C_p(\text{H}_2\text{O})_{\text{Liq}}=75,3\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $C_p(\text{H}_2\text{O})_{\text{gaz}}=33,6 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

solution :

La quantité de chaleur fournit à une masse $m=100\text{g}$ de glace, intialement à 268K pour la transformer en vapeur d'eau à 384K :

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5$$



$$Q = m \left(C_{P(H_2O)_S} \times (273 - 268) + L_{fus} + C_{P(H_2O)liq} \times (373 - 273) + L_{vap} + C_{P(H_2O)vap} \times (383 - 373) \right)$$

AN:

$$Q = 0,1(37,6 \times (273 - 268) + 6 \cdot 10^3 + 75,3 \times (373 - 273) + 44 \cdot 10^3 + 33,6 \times 383 - 373) = 5805,4 \text{ J}$$

II.2.3. Loi des mélanges

Par contact ou mélange de deux corps à des températures différentes, il y a transfert de chaleur : à l'équilibre thermique les deux corps ont alors même température et $T = T_m$ (température finale du mélange).

La température du mélange T_m s'obtient à partir du bilan d'énergie des deux systèmes ou corps.

$Q_{am} + Q_{bm} = Q_p$ où, Q_p sont les pertes de chaleur du système non adiabatique.

Si le système est adiabatique ($Q_p = 0$), alors on a : $m_a C_a (T_m - T_a) + m_b C_b (T_m - T_b) = 0$

$$t_M = \frac{m_a C_a t_a + m_b C_b t_b}{m_a C_a + m_b C_b}$$

III. PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Le 1^{er} principe encore appelé le principe de conservation d'énergie affirme le caractère indestructible de l'énergie (rien ne se perd, rien ne se crée tout se transforme), il s'agit d'un principe donc d'un résultat non démontrable que l'on admet car toutes les conséquences que l'on peut tirer sont vérifiées par l'expérience.

III.1. Enoncé du premier principe

Il existe une fonction d'état appelée énergie interne représentée par U , *variable d'état extensive* ou la variation ΔU de l'énergie interne passant d'un état **1** à un état **2** égale à la somme algébrique de toutes les énergies échangées avec le milieu extérieur au cours de cette transformation.

$$\Delta U_{2-1} = U_2 - U_1 = W + Q$$

Cette formule est valable pour le cas particulier où le système est dit fermé.

Si on considère une transformation infinitésimale, on aura :

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

Remarque1 : on rappelle qu'un système fermé est un système comprenant une quantité de matière donnée et invariable. On le décrit entre deux instants, entre lesquels il a évolué du point de vue de ses grandeurs intensives et/ou extensives (température, énergie, entropie...) sous l'effet d'actions extérieures.

Remarque2 : au niveau microscopique, l'énergie interne d'un système est définie comme la somme de l'énergie potentielle d'interaction entre les particules constitutives du système et de l'énergie cinétique microscopique.

III.2. Conséquences

- Le premier principe de la thermodynamique affirme le caractère *indestructible* de l'énergie : lors de processus faisant évoluer les systèmes, les différentes formes d'énergie sont susceptibles de se transformer les unes dans les autres comme le travail en chaleur et réciproquement.
- L'énergie interne d'un système isolée est constante ($w=0$ et $Q=0$ et $\Delta U=0 \Rightarrow U=cte$).
- La variation d'énergie interne au cours d'un cycle est nulle ($\Delta U=U_2-U_1=0$).
- Pour une transformation adiabatique $Q=0$, $\Delta U=W$.
- Le premier principe n'impose pas un sens pour la transformation. En effet, le cycle en sens inverse est caractérisé par un travail et une quantité de chaleur échangée. $-W$ et $-Q$ donc $-W+(-Q)=0$.
- Pour un cycle :
 - $W_{cycle} > 0$: Le cycle est parcouru dans le sens trigonométrique
 - $W_{cycle} < 0$: Le cycle est parcouru dans sens horaire

IV. ENTHALPIE

Pour un système décrit par une équation d'état de type $f(P,V,T)=0$, on a alors deux variables indépendantes qu'on peut choisir parmi (P, V) ; (P, T) ou bien (V, T) pour définir une nouvelle fonction d'état, appelée enthalpie notée H , telle que:

$$H = U + PV$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q_p = -P(V_2 - V_1) + Q_p = -P\Delta V + Q_p$$

$$D'où Q_p = \Delta U + P\Delta V = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Par ailleurs, $dU = -PdV + \delta Q$. La variation de U est donc due aux échanges thermiques si V est constant.

Ainsi, $dH = dU + VdP$

Pour un système à P constante et en équilibre mécanique avec le milieu extérieur :

$$dH = \delta Q_p \text{ et } \Delta H = Q_p$$

- L'enthalpie s'exprime en joule (J) ou en calorie (cal)
- L'enthalpie est une grandeur extensive comme U et V
- Pour un cycle on a : $\Delta H_{(cycle)} = 0$ (H est une fonction d'état)

V. CAPACITE THERMIQUE (OU CALORIFIQUE)

Par définition:

- La capacité thermique à pression constante, c'est l'énergie nécessaire pour augmenter la température d'une substance d'un degré Kelvin à pression constante : $C_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_p$

$$\text{Or } dH = \delta Q + VdP$$

$$\text{A pression constante } dH = \delta Q_p = C_p dT$$

$$\text{Donc } C_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_p = \frac{\delta Q_p}{\delta T} \Rightarrow \delta Q_p = C_p dT$$

- La capacité thermique volume constant, c'est l'énergie nécessaire pour augmenter la température d'une substance d'un degré Kelvin à volume constant : $C_v = \left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_v$

$$\text{Or } dU = \delta Q - PdV$$

$$\text{A volume constant } dU = \delta Q_v = C_v dT$$

$$\text{Donc } C_v = \left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_v = \frac{\delta Q_v}{\delta T} \Rightarrow \delta Q_v = C_v dT$$

Pour un corps homogène on note :

$$C_{p,m} = \frac{C_p}{m} \text{ La capacité thermique massique à pression constante et qui s'exprime en J/K.kg}$$

$$C_{p,n} = \frac{C_p}{n} : \text{La capacité thermique molaire à pression constante et qui s'exprime en J/K.mol}$$

De même on note :

$$C_{v,m} = \frac{C_v}{m} : \text{La capacité thermique massique à volume constant et qui s'exprime en J/K.kg}$$

$$C_{v,n} = \frac{C_v}{n} : \text{La capacité thermique molaire à volume constant et qui s'exprime en J/K.mol}$$

D'où les expressions :

$$\begin{cases} \delta Q_p = nC_{p_n} dT = mC_{p_m} dT \\ \delta Q_v = nC_{v_n} dT = mC_{v_m} dT \end{cases}$$

Relation entre Cp et Cv : relation de Mayer

U est fonction de T uniquement, ainsi on a $dU = \delta Q_v = C_v dT$ quelque soit le type de transformation. On montre également que $dH = \delta Q_p = C_p dT$ quelque soit le type de transformation.

$$\text{Or } H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP \text{ or } dP = 0$$

$$\text{D'où } \delta Q_p = \delta Q_v + P \cdot \Delta V$$

Or pour un gaz parfait $PV = nRT$

$$nC_p dT = nC_v dT + nRdT$$

D'où l'on déduit la relation de Mayer : $C_p - C_v = R$

Pour un gaz parfait $C_v = 3/2 \cdot R$ et $C_p = 5/2 R$

VI. PRINCIPAUX TRAVAUX ET TRANSFERTS THERMIQUES

VI.1. Transformation isochore (V=cte)



On a $dU = \delta Q_v = nC_v dT$

En intégrant on a : $\Delta U = Q_v = nC_v \Delta T$

VI.2. Transformation isobare (P=cte)



On a :

$$dU = -PdV + \delta Q_p \text{ et } W = -P(V_2 - V_1)$$

$$dH = \delta Q_p = C_p dT$$

En intégrant on aura : $\Delta H = Q_p = C_p \Delta T$

VI.3. Transformation réversible isotherme d'un gaz parfait

Pour une transformation isotherme réversible on a :

$$\Delta U = W + Q = 0 \text{ d'où } Q = -W$$

Or $\delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV = -\frac{nRT}{V} dV$

Alors $W_{\text{rév}} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$

$$Q = -W_{\text{rév}} = nRT \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

VI.4. Transformation adiabatique d'un gaz parfait

On a $dU = \delta W + \delta Q$ or $\delta Q = 0$: transformation adiabatique

$$dU = \delta W = -PdV = -RT \frac{dV}{V} = C_V dT$$

D'où $\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = -(\gamma - 1) \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$

$$\Rightarrow \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

On déduit donc que $\begin{cases} TV^{\gamma-1} = \text{cte} \\ PV^{\gamma} = \text{cte} \end{cases}$ c'est la loi de Laplace

VI. EXERCICES D'APPLICATION

Exercice N°1

Enoncé :

Un récipient, fermé par un piston mobile, renferme 4 g d'hélium (gaz parfait) dans les conditions (P_1, V_1) . On effectue une compression isotherme réversible qui amène le gaz dans les conditions (P_2, V_2) . $P_1 = 1 \text{ bar}$; $V_1 = 25 \text{ L}$; $P_2 = 2 \text{ bars}$

Déterminer : $T_1, V_2, W_{1-2}, \Delta U_{1-2}, Q_{1-2}$.

Solution :

La compression est isotherme :

o La température $T_1 = T_2 = \frac{P_1 V_1}{nR}$

AN : $T_1 = T_2 = 300,7 \text{ K}$

o Le travail $W_{12} = -\int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} \cdot dv = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = -nRT_1 \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$

AN : $W_{12} = 1732,9 \text{ J}$

o $\Delta U_{12} = W_{12} + Q_{12} = 0$ transformation isotherme

o La chaleur $Q_{12} = W_{12} = -1732,9 \text{ J}$

Exercice N°2Enoncé :

Une masse de 0,5 g d'air à 20°C subit une transformation en lui transférant **+15 kJ** sous forme de chaleur et **-10 kJ** sous forme de travail. Quelle est sa température finale?

On donne la chaleur massique à volume constant de l'air $C_v = 718 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Solution:

$$\Delta U = W + Q = nC_v \cdot \Delta T = nC_v(T_f - T_i)$$

$$d'ou \quad T_f = T_i + \frac{W + Q}{nC_v}$$

AN: $T_f = 307 \text{ K}$