



4

COURS DE THERMODYNAMIQUE (Module En 21)

06/12/2010

Cours de thermodynamique
M.Bouguechal En 21

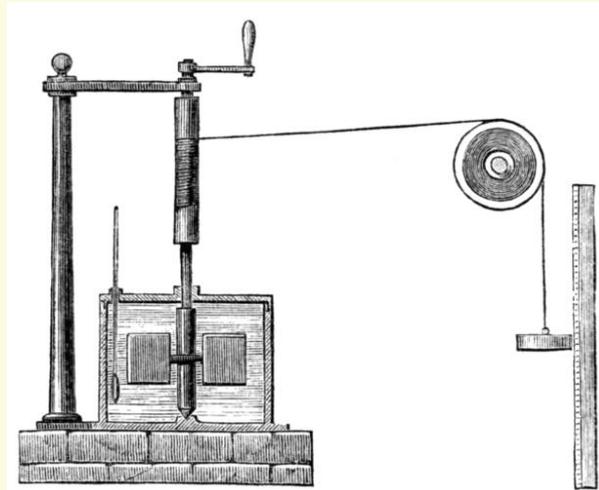
1

Chapitre quatre	Premier principe de la thermodynamique
4.1	Principe de l'équivalence.
4.2	Premier principe de la thermodynamique
4.3	Energie interne comme fonction d'état
4.4	Traduction mathématique du premier principe
	4.4.1 relations fondamentales
	4.4.2 applications aux gaz parfaits
	4.4.2.1 première loi de Joule
	4.4.2.2 deuxième loi de Joule
	4.4.2.3 relation de Mayer
	4.4.2.4 loi de Laplace
	4.4.2.5 relation de Reech
4.5	Expression du premier principe à partir de l'enthalpie

4.1

Principe de l'équivalence.

La **chaleur** est une quantité d'énergie, que l'on peut transférer d'un corps à un autre. Il faut rappeler que la chaleur s'exprimait en calorie, la calorie étant la quantité de chaleur nécessaire pour élever 1g d'eau de 14,5 à 15,5 °C sous la pression atmosphérique normale et l'énergie mécanique avec une autre unité, actuellement en joule. L'expérience de Joule montra qu'il y a équivalence entre la chaleur et le travail. Joule utilise une masse qui entraîne une roue à aubes dans un cylindre calorifugé appelé calorimètre rempli d'eau dont l'élévation de température est mesurée au moyen d'un thermomètre et il trouve l'équivalent mécanique de la chaleur, c'est-à-dire une calorie est équivalente à 4.18 joules ;



L'appareil ayant servi dans l'expérience de Joule pour mesurer l'équivalent mécanique de la chaleur.

Est-ce que les échanges de chaleur sont une autre façon ou un autre mode de transfert **de l'énergie** entre deux systèmes ou un système et son environnement ? C'est le **Principe de l'équivalence** à savoir que travail de forces et chaleur sont deux modes possibles de transfert de l'énergie, Joule, dans un premier temps, élevait la température par échange d'énergie sous forme de travail (W était fourni au calorimètre et compté positivement), dans un deuxième temps, il ramenait le calorimètre à son état initial en le refroidissant par échange de chaleur avec l'extérieur (la chaleur Q était perdue par le calorimètre et compté négativement). On a alors un cycle thermodynamique. Les mesures de Joule, sur ce cas expérimental, montrèrent que sur un cycle

$$W + Q = 0.$$



Enoncé du principe de l'équivalence :

" Dans une expérience dans laquelle rien n'a varié d'autre que des quantités de travail et de chaleur échangées avec l'extérieur, il y a équivalence entre le travail et la chaleur "

ou encore :

" Lorsqu'un système thermodynamique fermé quelconque subit un cycle de transformations qui le ramène à son état initial, la somme du travail W et de la chaleur Q échangés est nulle "

VI-1 Enoncé 1 du premier principe

A tout système **fermé**, est associé une fonction U ne dépendant que de ses variables d'état caractérisant le système ($P, V, T \dots$) et tel que pour toute transformation élémentaire réelle, on a :

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

δQ : quantité de chaleur échangée pendant la transformation

δW : travail échangée pendant la transformation

U : **fonction énergie interne du système ; c'est une fonction d'état.**

L'énergie interne d'un système est égale à l'énergie totale microscopique, c'est la somme de l'énergie cinétique microscopique et de l'énergie potentielle d'interaction entre les molécules.

dU est une différentielle totale exacte contrairement à δW et δQ . On écrira donc :

dU est une différentielle totale exacte contrairement à δW et δQ . On écrira donc :

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

VI-2 Enoncé 2 du premier principe

Lors d'une transformation **cyclique** d'un système **fermé**, la somme du travail échangé et de la chaleur échangée est nulle.

$$\sum_{\text{cycle}} W + \sum_{\text{cycle}} Q = 0$$



VI-3 **Enoncé 3 du premier principe**

Le principe de la conservation de l'énergie, qui est un principe général de la physique, a été avancé dès 1845 par le médecin allemand J.R. Von Mayer.

L'énergie totale E d'un système isolé se conserve.

Cet énoncé concerne les systèmes *fermés* qui ne peuvent échanger *ni matière ni énergie* avec le milieu extérieur.

Le principe de conservation de l'énergie dit simplement qu'*il ne peut pas y avoir création d'énergie à l'intérieur d'un système isolé.*

Un système thermodynamique est constitué de molécules ou d'atomes qui possèdent une réserve d'énergie, appelée énergie interne. Cette énergie totale est la somme de de deux énergies.

- L'énergie cinétique des molécules due à l'agitation thermique.
- L'énergie potentielle d'interaction entre les molécules. Cette énergie est nulle dans le cas d'un gaz parfait.

L'énergie interne d'un système correspond à l'énergie microscopique du système.

4.4

Traduction mathématique du premier principe

Le premier principe de la thermodynamique énonce que :

$$dU = dW + dQ$$

$$dU = -PdV + dQ$$

L'énergie interne est une fonction d'état qui s'exprime en général avec deux variables d'état, la troisième variable étant liée par une équation d'état. On peut donc écrire :

$U = U(V ; T)$ ou $U(P ; T)$ ou encore $U(V ; P)$; les six coefficients de l'énergie internes (dérivées partielles) ne sont pas indépendants car on peut par exemple exprimer dV en fonction de dP et dT .



4.4.1 relations fondamentales

4

$$U(V;T); dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

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

$$dU = -PdV + C_V dT + l dV \quad (1)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = (-P + l)dV + C_V dT$$

On en déduit que :

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$l = (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

$$U(P;T); \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT$$

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

$$dU = -PdV + C_p dT + h dP \quad (2)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$$

$$dU = -P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \right] + C_p dT + h dP$$

$$dU = \left[-P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + h \right] dP + \left[-P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + C_p \right] dT$$

On en déduit que :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = -P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + C_p \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + h$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_P \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial(PV)}{\partial T}\right)_P = C_P$$

car P est constant dans la dérivée partielle

$$C_P = \left(\frac{\partial(U + PV)}{\partial T}\right)_P$$

On appelle $H = U + PV$ l'**enthalpie** : c'est une énergie et on obtient finalement :

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial(U + PV)}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

$$h = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$U(V; P) \quad \Rightarrow \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP \quad (3)$$

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

$$dU = -PdV + \lambda dP + \mu dV$$

$$\mu = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P$$

$$\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V$$



4.4.2 applications aux gaz parfaits

4

IV.4.2.1 PREMIERE LOI DE JOULE

Dans le cas d'un gaz parfait, l'énergie interne U est égale à l'énergie cinétique uniquement, car il n'y a pas d'interaction entre les molécules ou les atomes. On peut donc écrire :

$$U(T) = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{pour une molécule monoatomique.}$$

$$U(T) = \frac{3}{2} N_A k_B T \quad \text{pour une mole de gaz parfait monoatomique.}$$

$$U(T) = \frac{3}{2} n R T \quad \text{pour } n \text{ moles de gaz parfait monoatomique.}$$

La variation donc de l'énergie interne d'un gaz parfait lors d'une transformation isotherme est nulle et donc l'énergie interne reste constante.

$$c_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

On en déduit que

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2}R \quad \text{Gaz parfait monoatomique}$$

Et on remarque que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température. L'expérience de Joule-Kelvin permet de montrer que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

Première de loi de Joule :

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

IV.4.2.2 DEUXIEME LOI DE JOULE

L'enthalpie s'écrit :

$$H(T) = U(T) + PV = \frac{3}{2}nRT + nRT = \frac{5}{2}nRT$$

pour n moles de gaz parfait monoatomique.

La variation donc de l'enthalpie d'un gaz parfait lors d'une transformation isotherme est nulle et donc l'enthalpie reste constante

Et on remarque que l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

L'expérience de Joule-Kelvin permet de montrer que l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

Deuxième de loi de Joule :

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

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial(U+PV)}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{5}{2} R \quad \text{Gaz parfait monoatomique}$$

4.4.2.3 relation de Mayer

Puisque l'énergie interne U d'un gaz parfait ne dépend que de la température :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$$

$$l = (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = P$$

Pour un gaz parfait, on sait que :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{P}{R}$$

On en déduit alors que, pour une mole :

$$\boxed{C_P - C_V = R} \quad \text{Relation de Mayer}$$

Remarque : C_p est toujours plus grand que C_v .



Julius Robert Von Mayer (Novembre 25, 1814 - Mars 20, 1878) était un médecin et physicien allemand et l'un des fondateurs de la thermodynamique. Il est surtout connu pour avoir énoncé en 1841 l'un des originaux des déclarations de la conservation d'énergie ou de ce qui est maintenant connue comme l'une des premières versions de la première loi de la thermodynamique, à savoir:

"L'énergie ne peut être ni créée ni détruite"

Au cours de 1842, Mayer a décrit le processus chimiques vitaux maintenant appelé oxydation comme la principale source d'énergie pour toute créature vivante. Ses réalisations ont été négligées et une priorité pour la découverte de l'équivalent mécanique de la chaleur a été attribué à James Joule dans l'année suivante. Il a également proposé que les plantes transforment la lumière en énergie chimique.



4

$$l = (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = P$$

$$h = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -V$$

$$\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V = \left(\frac{\partial (C_V T)}{\partial P} \right)_V = \left(\frac{\partial \left(\frac{C_V}{R} PV \right)}{\partial P} \right)_V = \frac{C_V}{R} V$$

$$\begin{aligned} \mu &= P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P = P + \left(\frac{\partial (C_V T)}{\partial V} \right)_P = P + \left(\frac{\partial \left(\frac{C_V}{R} PV \right)}{\partial V} \right)_P \\ &= P + \frac{C_V}{R} P = \frac{C_P}{R} P \end{aligned}$$

$$\delta Q = C_V dT + l dV \quad (1)$$

$$\delta Q = C_P dT + h dP \quad (2)$$

$$\delta Q = \lambda dP + \mu dV \quad (3)$$

Expression de la chaleur pour un gaz parfait

$$\delta Q = C_V dT + P dV \quad (1)$$

$$\delta Q = C_P dT - V dP \quad (2)$$

$$\delta Q = C_V \frac{V}{R} dP + C_P \frac{P}{R} dV \quad (3)$$

IV.4.2.4 LOI DE LAPLACE

Dans une transformation adiabatique il n'y a pas d'échange de chaleur avec l'extérieur, $\delta Q = 0$; et dans ce cas, on peut écrire :

$$dU = -PdV + \delta Q = -PdV = C_v dT$$

$$\delta Q = C_v dT + P dV = 0$$

$$C_v dT = -P dV$$

$$C_v dT = -\frac{RT}{V} dV$$

$$C_v \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$$

On pose :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

C'est la **constante** ou l'**exposant adiabatique d'un gaz**, on la supposera constante, car elle peut dépendre de la température ;

$$\frac{R}{C_V} = \frac{C_P - C_V}{C_V} = \frac{C_P}{C_V} - 1 = \gamma - 1$$

D'où :

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

On intègre :

$$\text{Ln}\left(\frac{T}{T_0}\right) = -(\gamma - 1)\text{Ln}\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

$$\text{Ln}(T) + (\gamma - 1)\text{Ln}(V) = \text{Ln}(T_0) + (\gamma - 1)\text{Ln}(V_0)$$

$$\text{Ln}(TV^{\gamma-1}) = \text{Ln}(T_0V_0^{\gamma-1})$$

On en déduit alors que :

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

Ceci est l'équation d'une adiabatique d'un gaz parfait en coordonnées (T ;V), pour l'écrire en coordonnées P,V ou P,T, il suffit de remplacer les variables en utilisant PV = RT, d'où :

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

: C'est la loi de Laplace.

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

Equations d'une adiabatique d'un gaz parfait :

Loi de Laplace

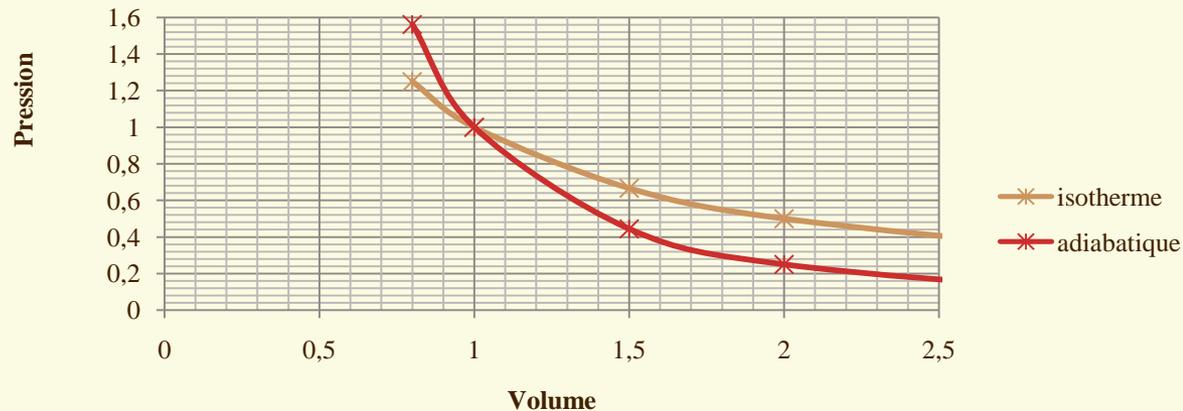
$$PV^\gamma = \text{constante}$$

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

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

IV.4.2.5 RELATION DE REECH

Représentons sur une même courbe une transformation isotherme et une transformation adiabatique d'un gaz parfait.



Les deux transformations isotherme et adiabatique n'ont pas la même équation et donc n'ont pas le même coefficient directeur.

Le coefficient directeur de l'isotherme d'un gaz parfait d'équation $PV = \text{constante}$ est donné par : $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$

Le coefficient directeur de l'adiabatique d'un gaz parfait d'équation $PV^\gamma = \text{constante}$ est donné par : $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{\delta Q=0}$

ou $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\gamma$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{P}{V}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\gamma = -\gamma \frac{P}{V}$$

Le rapport des deux coefficients directeurs donne :

$$\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\gamma}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} = \gamma$$

Formule de Reech

4.5

Expression du premier principe à partir de l'enthalpie.

L'énergie interne U est une fonction d'état, c'est une différentielle totale exacte. On peut définir une nouvelle fonction d'état importante appelée enthalpie H par :

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \text{1}^{\text{er}} \text{ principe de la thermodynamique}$$

$$H = U + PV$$

H : Enthalpie, c'est une énergie (J), c'est une grandeur extensive (J/mol ou J/kg).

U : Energie interne, c'est une énergie (J), c'est une grandeur extensive (J/mol ou J/kg).

PV : c'est une énergie (J), c'est aussi une grandeur extensive.



$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP$$

Or

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

On obtient alors:

$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP = -PdV + \delta Q + PdV + VdP$$

D'où :

$$dH = \delta Q + VdP$$

On note :

$$\delta W^* = VdP$$

C'est le travail échangée autre que le travail du aux forces de pression : c'est le travail utile.

Il y a deux cas particulier très importants : cas où la transformation est isochore ou isobare.

✓ Cas d'une transformation **isochore** : $dV = 0$.

$$dU_V = \delta W + \delta Q = -PdV + \delta Q_V = 0$$

$$dU_V = dU = \delta Q_V$$

$$Q_V = \Delta U$$

Lors d'une transformation isochore, la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur est égale à la variation de l'énergie interne ;

✓ Cas d'une transformation **isobare** : $dP = 0$.

Calculons le travail échangé entre deux états i (initial) et f (final) à pression constante :

$$\int_i^f \delta Q = \int_i^f dU - \int_i^f \delta W = U_f - U_i - W_{i \rightarrow f} = U_f - U_i + \int_i^f P dV = U_f - U_i + P (V_f - V_i)$$

Ecrivons l'enthalpie en i et f :

$$H_i = U_i + PV_i$$

$$H_f = U_f + PV_f$$

En faisant la différence membre à membre, on obtient :

$$H_f - H_i = U_f - U_i + P (V_f - V_i)$$

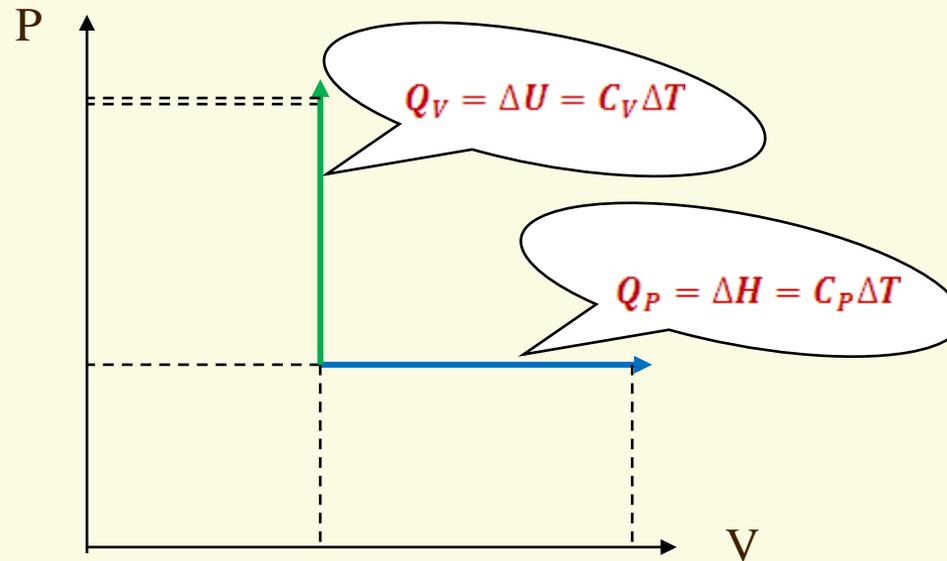
On en conclut que :

$$\int_i^f \delta Q = U_f - U_i + P (V_f - V_i) = H_f - H_i$$

$$dH_P = dH = \delta Q_P$$

$$Q_P = \Delta H$$

Lors d'une transformation isobare, la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur est égale à la variation de l'enthalpie ;

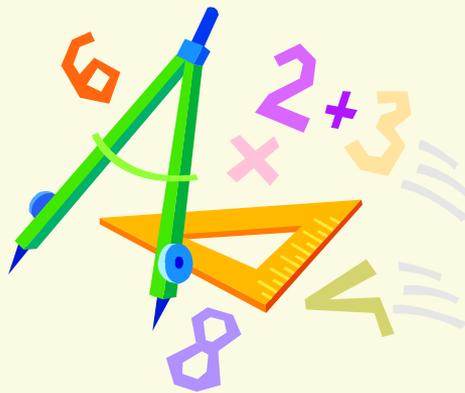


$$Q_V = \Delta U$$

$$Q_P = \Delta H$$

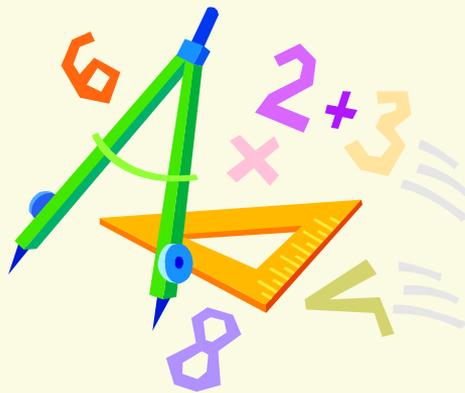
Donner l'expression de ces deux quantités de chaleur pour un gaz parfait.

A vous de jouer



Fin de la leçon 4





Fin de la leçon 4



