

# Première loi de la thermodynamique

Richard Saurel

# Première loi de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique traduit le principe de conservation de l'énergie totale pour un système fermé et immobile.

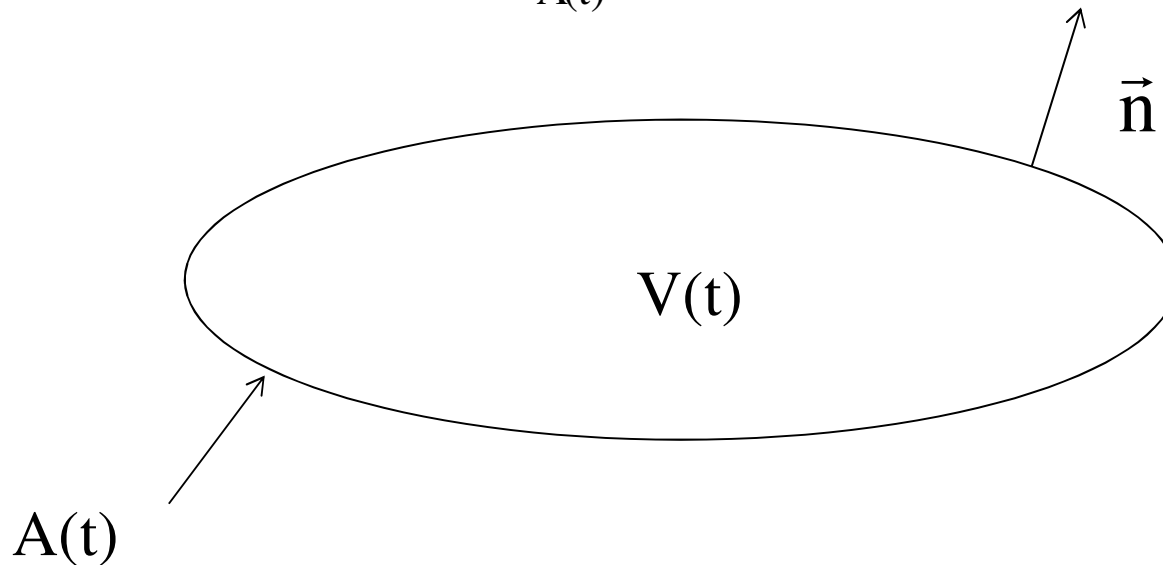
Un système est fermé lorsqu'il n'est pas traversé par un écoulement. Ainsi l'énergie cinétique est nulle, de même que la variation d'énergie potentielle.

L'extension du premier principe aux systèmes ouverts est traité en mécanique des fluides compressibles par la loi de bilan d'énergie totale.

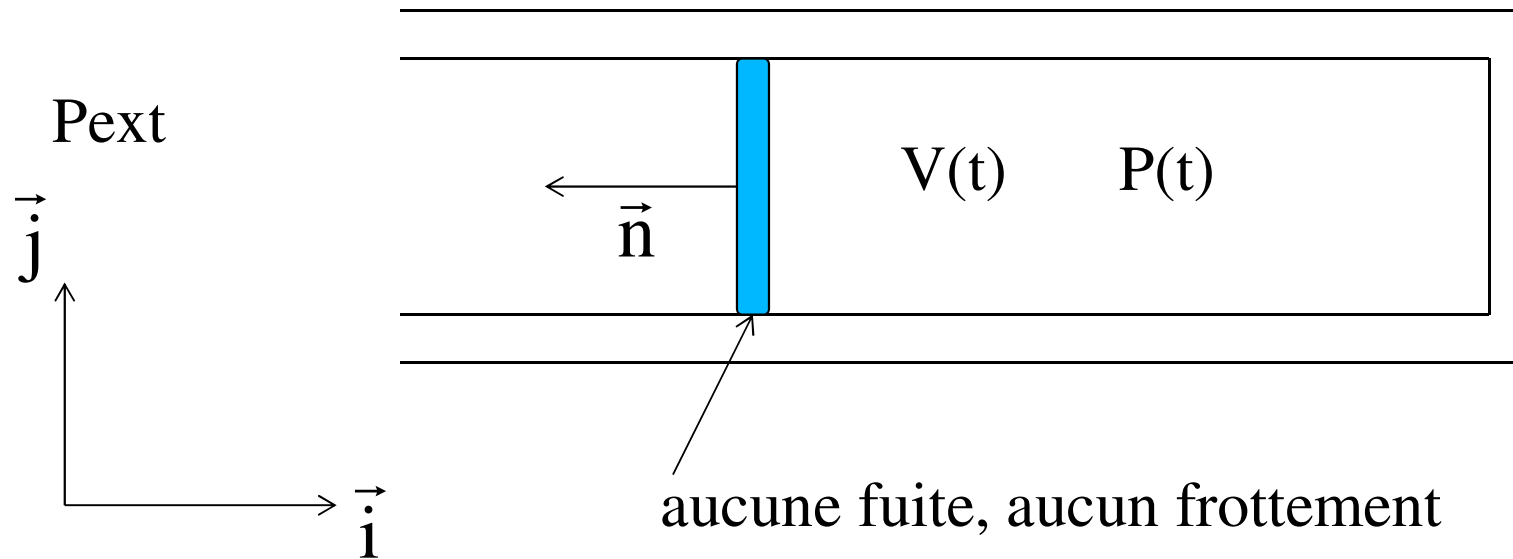
# Concept de travail

Nous allons étudier l'évolution d'un système fermé soumis à une force de pression au travers du mouvement des parois. La résultante des forces de pression qui s'exercent sur un système de volume  $V$  délimité par une surface  $A(t)$  s'écrit:

$$\vec{F}_S = - \int_{A(t)} P \vec{n} dS$$



# Exemple: Problème du piston



Force extérieure exercée sur le piston:

$$\vec{F}_S = - \int_{A(t)} P \vec{n} dS = P_{\text{ext}} A \vec{i} \quad \vec{n} = -\vec{i}$$

# Travail de cette force

$$\begin{aligned} & \delta W = \vec{F}_s \cdot d\vec{x} \quad \text{or} \quad d\vec{x} = dx \vec{i} \\ \text{donc} \quad & \delta W = P_{\text{ext}} A dx \quad \text{mais} \quad A dx = -dV \\ \text{donc} \quad & \delta W = -P_{\text{ext}} dV \end{aligned}$$

Si  $P_{\text{ext}} > P$  le piston se déplace vers l'intérieur du système et  $dV < 0$   
→  $\delta W > 0$  le gaz acquiert du travail de compression.

$P(t)$  augmente à chaque instant et rejoint progressivement  $P_{\text{ext}}$ .

Remarque:  $-P_{\text{ext}} dV > -P dV$  (car  $dV < 0$ )

Si  $P_{\text{ext}} < P$  le piston se déplace vers l'extérieur du système et  $dV > 0$   
→  $\delta W < 0$  le gaz perd du travail de détente.

$P(t)$  diminue à chaque instant et rejoint progressivement  $P_{\text{ext}}$ .

Remarque:  $-P_{\text{ext}} dV > -P dV$  (car  $dV > 0$ )

# Dans tous les cas ...

$$-P_{\text{ext}} dV > -P dV$$

$$W_{1-2} = \int_1^2 \delta W = - \int_1^2 P_{\text{ext}} dV > - \int_1^2 P dV$$

Si la transformation est suffisamment lente (ou si le piston est suffisamment lent)

$$P_{\text{ext}} = P + dP$$

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV = -(P + dP)dV = -PdV - dPdV \cong -PdV$$

On parle alors de transformation quasistatique.

Dans cette limite,

$$\delta W = -P dV$$

P pression à l'intérieur du système

# Transfert de chaleur

Si la paroi n'est pas adiabatique, un transfert de chaleur va s'opérer entre la paroi à sa température et le fluide, à une autre température.

Ce transfert s'opère sous forme de:

- conduction,
- rayonnement,

ce qui fera l'objet de cours spécifiques.

On le note  $\delta Q$  dans la suite.

# Concept d'énergie

Revenons au pb du piston.

Lorsque le gaz est sous pression par rapport à  $P_{\text{ext}}$  il perd du travail au profit de l'extérieur.

S'il perd de l'énergie, c'est qu'il en contient sous certaines formes.

On appelle cette énergie «énergie interne » et on la note  $E$ .

Intuitivement, plus le gaz est comprimé ou plus sa température est élevée, plus il contient d'énergie.



# Energie interne

Cette énergie est stockée par le gaz par l'agitation cinétique de ses molécules:

- par translation,
- par rotation des molécules sur elles mêmes,
- par vibration si les molécules sont au moins diatomiques.

Il y a deux façons de faire évoluer cette énergie interne:

- en chauffant le gaz, en lui apportant  $\delta Q$
- en le comprimant, en lui apportant  $\delta W$

# Première loi de la thermo

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

Si les transformation sont infinitésimales

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

Comme,

$$\delta W = -P dV$$

$$dE = \delta Q - P dV$$

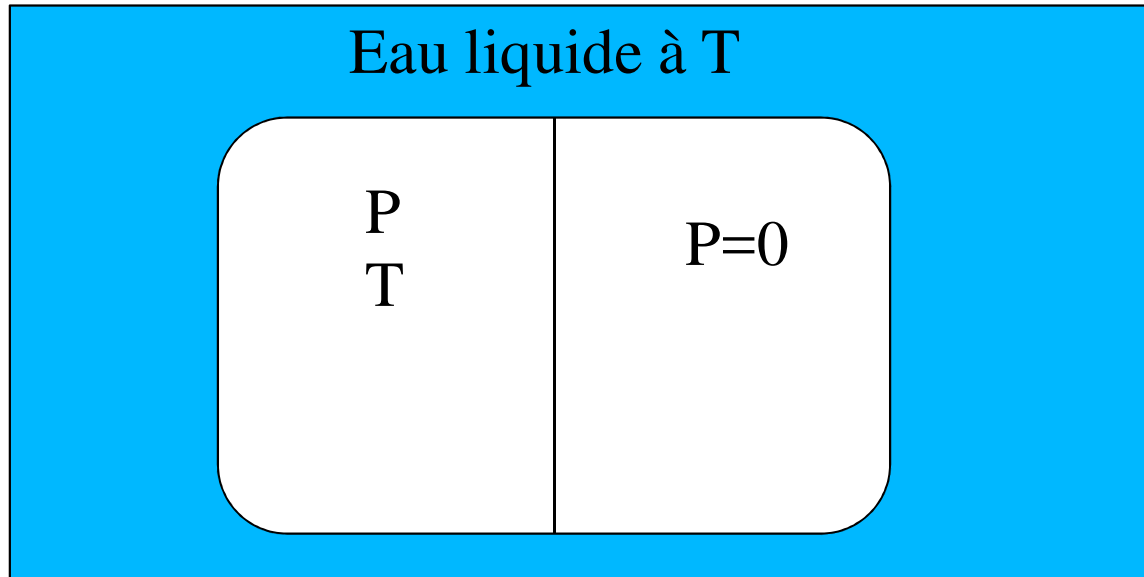
# Equation d'état calorique: Expérience fondamentale de Joule (1845)

L'énergie interne ayant été introduite, cherchons à déterminer l'équation d'état calorique qui vient compléter l'équation d'état thermique

$$PV = n\hat{R}T$$

C'est la question que se pose Joule en ces temps.

# Expérience



Une enceinte est en contact thermique avec un bain d'eau à la température  $T$ , le gaz étant à la même température.

La moitié de l'enceinte est remplie de gaz à  $P$  et  $T$ , tandis que l'autre moitié est vide.

On supprime la membrane et le gaz remplit les deux chambres.

On mesure la température de l'eau au cours du temps  $T(t)$  et on ne note aucune variation.

# Déductions

Comme  $T(t)=\text{cste}$  on en déduit  $\delta Q=0$ .

Comme l'enceinte à des parois rigides,  $dV=0$ .

Ainsi,  $\delta W=0$  .

On en déduit,  $dE=\delta Q+\delta W=0$

Par ailleurs,  $n=\text{cste}$  (quantité de matière constante) et  $dT=0$ .

Supposons  $E=E(P,T)$ ,

Alors, 
$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P dT \Rightarrow \left( \frac{\partial E}{\partial P} \right)_T = 0$$

# Autre forme supposée

$$E = E(V, T)$$

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT \Rightarrow \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0$$

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

On en déduit,

$$E = E(T)$$

Pour un gaz parfait, l'énergie interne ne dépend que de la température.

# Cv

On peut alors définir,

$$\hat{C}_v = \left. \frac{1}{n} \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{n} \frac{dE}{dT}$$

$$dE = n \hat{C}_v dT$$

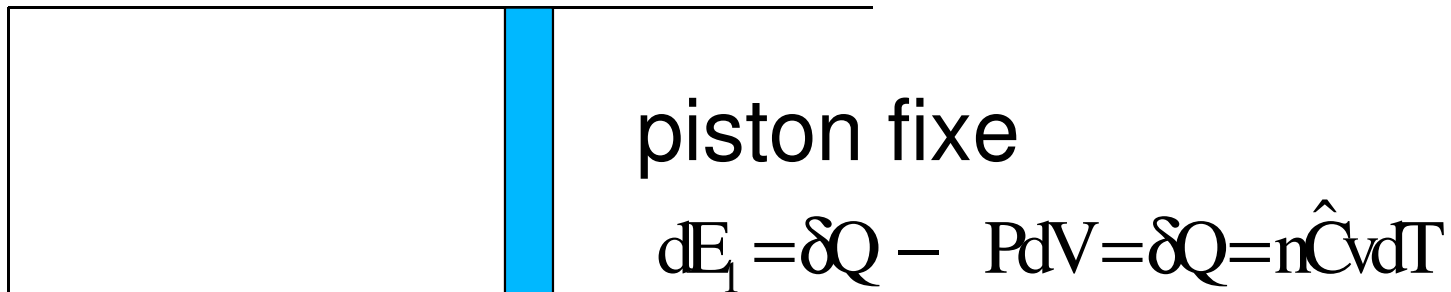
$$E = n \hat{C}_v T + \text{cste}$$

(équation d'état calorifique)

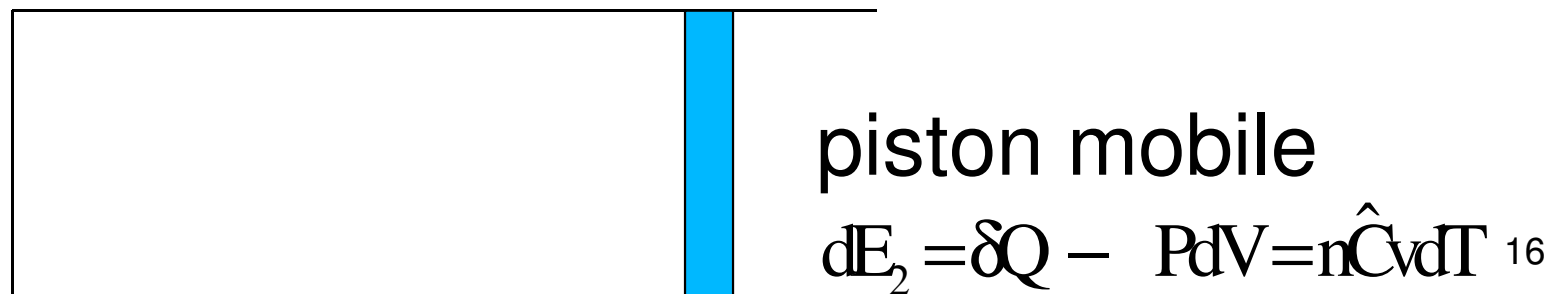
# Cp vs Cv

On réalise deux expériences en déposant la même quantité de chaleur  $\delta Q$

1)



2)





# Déductions

$$dE_1 = \delta Q = n\hat{C}_v dT \quad \longrightarrow \quad \Delta Q = n\hat{C}_v \Delta T_1$$

$$dE_2 = \delta Q - PdV = n\hat{C}_v dT \quad \longrightarrow \quad \Delta Q - P\Delta V = n\hat{C}_v \Delta T_2$$

$$n\hat{C}_v \Delta T_1 - P\Delta V = n\hat{C}_v \Delta T_2$$

$$\Delta T_1 = \Delta T_2 + \frac{P\Delta V}{n\hat{C}_v}$$

$\Delta T_1 > \Delta T_2$   $\longrightarrow$  Pour une même quantité de chaleur déposée l'élévation de température est moindre dans la transformation à pression constante.

La capacité calorifique du gaz à pression constante est donc supérieure à celle du gaz à volume constant:  $C_p > C_v$

# Relation de Mayer

$$dE = \delta Q - PdV = n\hat{C}_v dT$$

$$\delta Q = n\hat{C}_v dT + PdV$$

$$n\hat{C}_p = \left. \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_P = n\hat{C}_v + P \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{or} \quad V = \frac{n\hat{R}T}{P}$$

$$\boxed{\hat{C}_p = \hat{C}_v + \hat{R}} \quad \text{Mayer}$$

Exposant adiabatique  $\gamma = \frac{\hat{C}_p}{\hat{C}_v} > 1$

$$\hat{C}_v = \frac{\hat{R}}{\gamma - 1}$$

$$\hat{C}_p = \frac{\gamma \hat{R}}{\gamma - 1}$$

## Une autre fonction d'état utile: l'enthalpie H

$$H = E + PV$$

$$dH = dE + PdV + VdP$$

$$dH = \delta Q - PdV + PdV + VdP$$

$$dH = \delta Q + VdP$$

Or,

$$n\hat{C}_p = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

Très utile pour transformations isobares et systèmes ouverts.