

1 Énergie interne d'un système

L'énergie totale d'un système est égale à la somme de trois termes : $E_{tot} = E_c + E_p + U$ avec :

E_c : Énergie cinétique associée au mouvement de son centre de gravité.

E_p : Énergie potentielle associée à sa position dans le champ de force.

U : Énergie interne liée à l'état du système, autrement dit, c'est l'énergie stockée dans la matière (agitation thermique des particules, interactions intra-moléculaires et intermoléculaires).

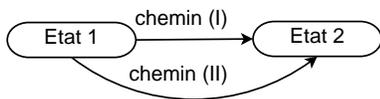
En thermodynamique, on s'arrange pour que $E_c = 0$ et $\Delta E_p = 0 \implies$ La variation d'énergie du système physico-chimique $\Delta E_{tot} = \Delta U$

2 Énoncé du premier principe

La variation de l'énergie interne d'un système fermé lors d'une transformation est égale à la somme algébrique du travail et chaleur échangés avec le milieu extérieur.

$$U_2 - U_1 = \Delta U = W + Q$$

U est une fonction d'état alors que W et Q ne le sont pas en général.



$$\Delta U_{12} \text{ (chemin I)} = U_2 - U_1$$

$$\Delta U_{12} \text{ (chemin II)} = U_2 - U_1$$

$$\Delta U_{12} \text{ (chemin I)} = \Delta U_{12} \text{ (chemin II)}$$

ΔU_{12} ne dépend pas du chemin parcouru, elle dépend seulement des états 1 et 2.

$\Delta U = W + Q = Cste$: Le premier principe traduit une conservation d'énergie.

Remarques :

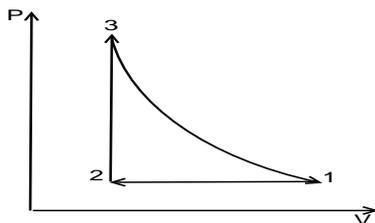
– W , Q , ΔU ont la même unité : le Joule.

Comme pour W et Q : $\Delta U > 0$ (le système reçoit de l'énergie) et $\Delta U < 0$ (le système cède de l'énergie)

– Système isolé : $W = 0$, $Q = 0 \implies \Delta U = W + Q = 0 \implies U = Cste$ (principe de conservation)

– Transformation cyclique : le système subit une série de transformations qui le ramène à son état initial.

Exemple : État(1) \rightarrow (2) \rightarrow (3) \rightarrow (1)



$$\Delta U = U_{finale} - U_{initiale} = U_1 - U_1 = 0$$

$$\text{Donc } W + Q = 0 \implies W = -Q$$

(principe de l'équivalence)

3 Application du premier principe aux réactions chimiques

3.1 Réactions à volume constant (isochore)

$$W = - \int PdV = 0 ; \quad Q = Q_V ; \quad \Delta U = W + Q \quad \Longrightarrow \quad \boxed{Q_V = \Delta U}$$

Q_V est une fonction d'état

$Q < 0$: réaction exothermique (le système dégage de la chaleur)

$Q > 0$: réaction endothermique (le système reçoit de la chaleur)

$Q = 0$: réaction athermique (le système n'échange pas de la chaleur)

3.2 Réaction à pression constante (isobare)

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV = -P(V_2 - V_1) ; \quad Q = Q_P$$

$$\Delta U = W + Q = -P(V_2 - V_1) + Q_P = U_2 - U_1 \quad \Longrightarrow \quad (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = Q_P$$

On pose $\boxed{H = U + PV}$: fonction d'état appelée enthalpie

$$H_2 - H_1 = Q_P \quad \Longrightarrow \quad \boxed{Q_P = \Delta H} \quad (\text{fonction d'état})$$

3.3 Relation entre Q_V (ΔU) et Q_P (ΔH)

Soit la réaction : $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \longrightarrow \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$

A_1, A_2, A_3, A_4 : gaz ; $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$: coefficients stoechiométriques

$V = Cste \Longrightarrow \Delta U = Q_V$ et $P = Cste \Longrightarrow \Delta U = -P\Delta V + Q_P$

On obtient $Q_V = -P\Delta V + Q_P$ alors $\boxed{Q_P = Q_V + P\Delta V}$ où bien $\boxed{\Delta H = \Delta U + P\Delta V}$

Dans le cas des gaz parfaits : $PV = nRT \Longrightarrow P\Delta V = RT\Delta n$ avec $\Delta n = \sum \nu_i \text{ gaz}(\text{produits}) - \sum \nu_j \text{ gaz}(\text{réactifs})$

On obtient : $\boxed{Q_P = Q_V + RT \cdot \Delta n}$; $\boxed{\Delta H = \Delta U + RT \cdot \Delta n}$

4 Application du premier principe aux transformations des gaz parfaits

4.1 Enoncé de la loi de Joule

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

$$\boxed{T = Cste \Longrightarrow U = Cste \Longrightarrow \Delta U = W + Q = 0}$$

4.2 Relation de MAYER

$$Q_P = Q_V + nR\Delta T ; \quad Q_P = nC_P\Delta T ; \quad Q_V = nC_V\Delta T$$

$$\text{D'où } nC_P\Delta T = nC_V\Delta T + nR\Delta T \quad \Longrightarrow \quad n(C_P - C_V)\Delta T = nR\Delta T$$

$$\boxed{C_P - C_V = R} \quad (1)$$

On définit aussi le coefficient de DESORMES (γ) comme suit :

$$\boxed{\gamma = \frac{C_P}{C_V}} \quad (2)$$

avec $\gamma = 1,66$ pour les corps monoatomique (He, Ar) ; $\gamma = 1,40$ pour les molécules linéaires (H_2 , HCN) ; $\gamma = 1,33$ pour les molécules non linéaires (CH_4)

On déduit : $\Delta H = \gamma \cdot \Delta U$

de (1) et (2) on déduit : $C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$ et $C_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$

4.3 Transformation réversible adiabatique

$$\begin{array}{ccc} \text{État (1)} & \xrightarrow{Q=0} & \text{État (2)} \\ P_1, V_1, T_1 & & P_2, V_2, T_2 \end{array}$$

$$PV = nRT \implies \frac{PV}{T} = nR = Cste \implies \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

* Relation entre P et V

Premier principe : $dU = \delta W + \delta Q$; $dU = nC_V dT$; $\delta W = -PdV$; $\delta Q = 0$

On déduit : $nC_V dT = -PdV$

$$\boxed{nC_V dT + PdV = 0} \quad (3)$$

$$PV = nRT \implies d(PV) = d(nRT) \implies PdV + VdP = nRdT$$

On déduit :

$$\boxed{ndT = \frac{PdV + VdP}{R}} \quad (4)$$

On remplace (4) dans (3), on obtient :

$$\boxed{\frac{PdV + VdP}{R} C_V + PdV = 0} \quad (5)$$

On multiplie l'équation (5) par R , on obtient :

$$\boxed{P(C_V + R)dV + VC_V dP = 0} \quad (6)$$

On divise l'équation (6) par $P \cdot V \cdot C_P$, on obtient : $\frac{C_P}{C_V} \cdot \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$

$$\boxed{\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0} \quad (7)$$

En intégrant l'équation (7), on obtient : $\gamma \ln V + \ln P = Cste$

D'où $\ln V^\gamma + \ln P = Cste \implies \ln(P \cdot V^\gamma) = Cste$, on obtient :

$$\boxed{P \cdot V^\gamma = Cste} \quad (8)$$

D'où $\boxed{P_1 \cdot V_1^\gamma = P_2 \cdot V_2^\gamma}$

* Relation entre V et T

On remplace $P = \frac{nRT}{V}$ dans l'équation (8) : $\frac{nRT}{V} \cdot V^\gamma = Cste$ d'où $nRT \cdot V^{\gamma-1} = Cste$

$$\boxed{T \cdot V^{\gamma-1} = Cste} \quad (9)$$

*** Relation entre P et T**

On remplace $V = \frac{nRT}{P}$ dans l'équation (8) : $P \left(\frac{nRT}{P} \right)^\gamma = Cste$

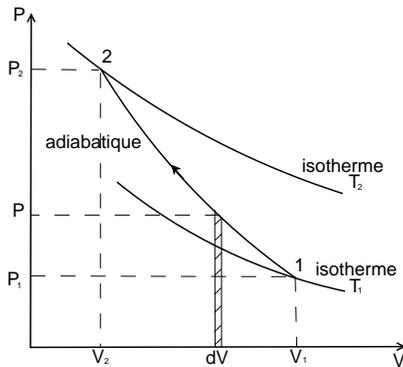
D'où : $n^\gamma R^\gamma P^{(1-\gamma)} T^\gamma = Cste$. On déduit :

$$\boxed{P^{(1-\gamma)} T^\gamma = Cste} \quad (10)$$

*** Détermination de W, Q, ΔU et ΔH**

- $Q = 0$
- $\Delta U = nC_V \Delta T = \frac{nR}{\gamma - 1} \Delta T = \frac{\Delta(PV)}{\gamma - 1} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$
- $W = \Delta U$
- $\Delta H = \gamma \cdot \Delta U$

*** Diagramme de Clapeyron**

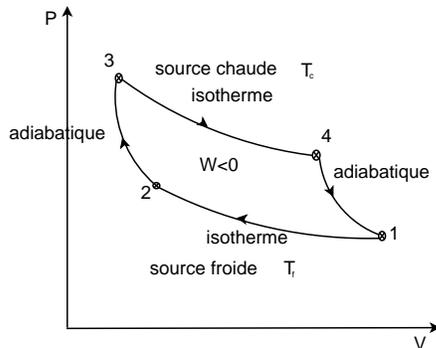


$PV^\gamma = Cste \implies P = \frac{Cste}{V^\gamma}$ de la forme $y = \frac{a}{x^b}$: la courbe $y = f(x)$ est une hyperbole. La surface hachurée : $dS = PdV$. La surface comprise entre l'adiabatique, l'axe des abscisses (V) et les deux isochores ($V = V_1$ et $V = V_2$) : $S = \int dS = \int PdV$. La surface est toujours positive : $S > 0$

$W = - \int PdV$: il peut être positif (compression) ou négatif (détente). On déduit que : $\boxed{S = |W|}$

4.4 Cycle de CARNOT

Le cycle de Carnot est composé de quatre transformations réversibles : deux adiabatiques et deux isothermes.



On comprime la substance à la température la plus basse T_f (W_{12} faible) et on la détend à la température la plus élevée T_c (W_{34} grand) afin d'obtenir au total :

$$W_{cycle} < 0 \text{ (cycle moteur)}$$

- Transformation 1 → 2

$$W_{12} = -nRT_f \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

$$\Delta U_{12} = W_{12} + Q_{12} = 0 \implies Q_{12} = -W_{12} \implies Q_{12} = +nRT_f \ln \frac{V_2}{V_1} < 0$$

– **Transformation 2 → 3**

$$Q_{23} = 0$$

$$W_{23} = \Delta U_{23} = \frac{nR(T_c - T_f)}{\gamma - 1} > 0$$

$$T_2 V_2^\gamma = T_3 V_3^\gamma, \text{ donc :}$$

$$\boxed{\frac{T_2}{T_3} = \frac{T_f}{T_c} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1}} \quad (11)$$

– **Transformation 3 → 4**

$$\boxed{W_{34} = -nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3}} < 0 \quad (12)$$

$$\Delta U_{34} = 0 \implies Q_{34} = -W_{34}$$

$$\boxed{Q_{34} = +nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3}} > 0 \quad (13)$$

– **Transformation 4 → 1**

$$Q_{41} = 0$$

$$W_{41} = \Delta U_{41} = \frac{nR(T_f - T_c)}{\gamma - 1} < 0$$

$$T_4 V_4^\gamma = T_1 V_1^\gamma, \text{ donc :}$$

$$\boxed{\frac{T_1}{T_4} = \frac{T_f}{T_c} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1}} \quad (14)$$

On déduit à partir des équations (11) et (14) que : $\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \implies \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$

Les équations (12) et (13) deviennent respectivement :

$$W_{34} = -nRT_c \ln \frac{V_1}{V_2} \quad \text{et} \quad Q_{34} = +nRT_c \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Le travail du cycle : $W_{cycle} = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}$.

On remplace les expressions des travaux des quatre transformations :

$$\boxed{W_{cycle} = -nR(T_c - T_f) \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)} < 0 \quad (\text{cycle moteur}).$$

De la même manière, on déduit la chaleur du cycle :

$$\boxed{Q_{cycle} = nR(T_c - T_f) \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)} > 0.$$

Le gaz a reçu une quantité de chaleur de la part de la source chaude :

$$\boxed{Q_{re\grave{c}ue} = Q_c = Q_{34} = nRT_c \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)} > 0$$

et a cédé à la source froide :

$$Q_{\text{cédée}} = Q_f = Q_{12} = nRT_f \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) < 0.$$

En pratique, on s'intéresse au rendement ρ défini par :

$$\rho = \frac{-W_{\text{cycle}}}{Q_{\text{reçue}}}$$

Nous avons :

$$-W_{\text{cycle}} = Q_{\text{cycle}} = Q_{\text{reçue}} + Q_{\text{cédée}} = Q_c + Q_f$$

On obtient :

$$\rho = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} \quad (15)$$

On obtient aussi :

$$\rho = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (16)$$

Le rendement du cycle de Carnot ne dépend que des températures extrêmes T_f et T_c . A partir des relations (15) et (16), on en déduit que :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0 \quad \text{relation de Clausius.}$$

4.5 Exemples de machines à cycle

Machine thermique (Moteur à explosion) Un travail est fourni sous forme d'un déplacement de piston.

- ★ Source chaude : gaz de combustion
- ★ Source froide : atmosphère.

Machine frigorifique (Réfrigérateur) Le travail est fourni de l'extérieur sous forme de compression et condensation d'un gaz réfrigérant.

- ★ T_c : température de l'extérieur
- ★ T_f : Température de l'intérieur.