

## 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).

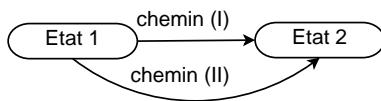
En thermodynamique, on s'arrange pour que  $E_c = 0$  et  $\Delta E_p = 0 \implies$  La variation d'énergie du système physico-chimique  $\Delta E_{tot} = \Delta U$

## 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.



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

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

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

$\Delta U_{12}$  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 :

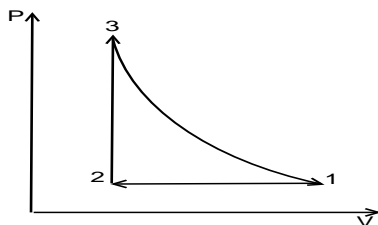
–  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$  ont la même unité : le Joule.

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 $Q_V$ ( $\Delta U$ ) et $Q_P$ ( $\Delta H$ )

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 ( $\gamma$ ) 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) :  $P \left( \frac{nRT}{P} \right)^\gamma = Cste$

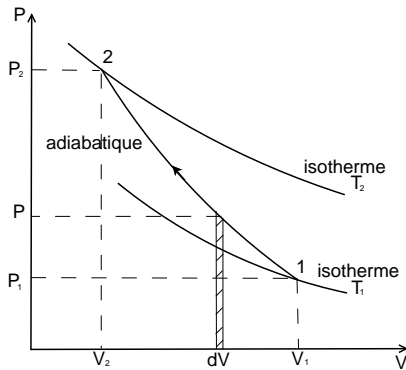
D'où :  $n^\gamma R^\gamma P^{(1-\gamma)} T^\gamma = Cste$ . On déduit :

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

**\* 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**

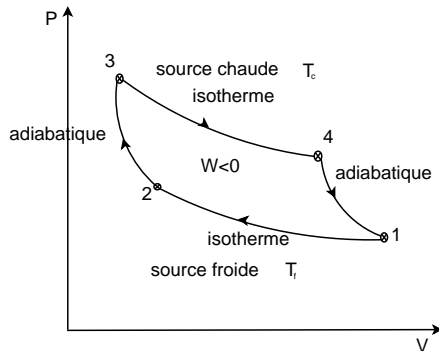


$PV^\gamma = Cste \implies P = \frac{Cste}{V^\gamma}$  de la forme  $y = \frac{a}{x^b}$  : la courbe  $y = f(x)$  est une hyperbole. La surface hachurée :  $dS = PdV$ . La surface comprise entre l'adiabatique, l'axe des abscisses (V) et les deux isochores ( $V = V_1$  et  $V = V_2$ ) :  $S = \int dS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