II.1.Introduction :

L'énergie totale d'un système $\mathbf{E_{Tot}}$ est égale à la somme de trois énergies : $\mathbf{E_{Tot} = Ec + Ep + U}$.

Avec : **U** : Énergie interne liée à l'état d'un système. C'est l'énergie stockée dans la matière.

Ec et **Ep**: Énergie cinétique potentielle respectivement

En thermodynamique, on considère que **Ec=0** et **Ep =0 :** $\mathbf{E_{Tot} = U}$.

L'évolution d'un système est caractérisée par la variation de l'énergie interne $\boldsymbol{\Delta U}$ d'où :

$$\boldsymbol{\Delta E_{Tot} = \Delta U}$$

II.2. Énoncé du premier principe :

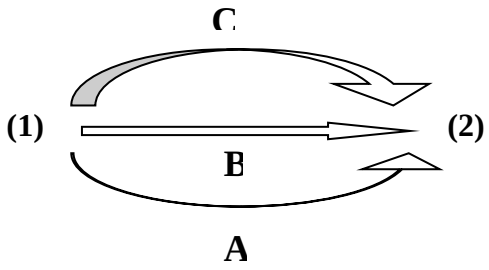
La variation de l'énergie interne d'un système lors d'une transformation est égale à la somme algébrique du travail et de la quantité de chaleur échangés avec le milieu extérieur.

II.3. Expression mathématique du 1er principe

L'énergie interne '**U**' est une fonction d'état, sa variation **ΔU** ne dépend que de l'état initial et l'état final de la transformation et non pas du chemin parcouru.

$$\boldsymbol{\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q}$$

Soit un ensemble de transformations qui font passer le système de l'état (1) à l'état (2).



- **Chemin A** : $U_2 - U_1 = Q_A + W_A$.
- **Chemin B** : $U_2 - U_1 = Q_B + W_B$.
- **Chemin C** : $U_2 - U_1 = Q_C + W_C$.

D'où : $U_2 - U_1 = Q_A + W_A = Q_B + W_B = Q_C + W_C$. Donc la somme **Q+W** est indépendante de chemin suivi. Avec : $Q_A \neq Q_B \neq Q_C$, et $W_A \neq W_B \neq W_C$.

Convention de signe

- **Si** $\boldsymbol{\Delta U > 0}$, le système reçoit de l'énergie.

- **Si $\Delta U < 0$**, le système cède de l'énergie de même pour Q et W.
- Unité de ΔU est **Joule** ou **Calorie**, même unité pour Q et W.

II.4. Expression Différentielle du premier principe

Pour une transformation élémentaire, l'énergie interne se présente sous forme différentielle :

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

dU est une différentielle totale exacte (en utilise (d)) contrairement a δQet δW (en utilise (δ))

Après intégration on trouve : $\Delta U = Q + W$

Remarque :

- Pour un système isolé **:** $Q = W = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow U_1 = U_2$.
- Pour un système fermé qui subit une transformation cyclique, l'état initial et l'état final sont confondus. Donc : $U_1 = U_2 \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow W + Q = 0$

$\Rightarrow W = -Q$ **Principe de l'équivalence.**

II. 5. Calcul de la variation de l'énergie interne :

a. Cas d'une transformation isochore (V = constant)

$$\begin{cases} \delta W = -PdV = 0. \\ dU = \delta Q + \delta W \Rightarrow dU = \delta Q \Rightarrow \end{cases} \quad \Delta U = U_2 - U_1 = Q_V = nc_V\Delta T.$$

A volume constant, la variation de l'énergie interne est égale à la quantité de chaleur échangée notée Q_V.

b : Calculde ΔU dans le cas d'une transformation isobare (P = constante)

$$\begin{cases} dU = \delta Q + \delta W \\ \delta W = -PdV \end{cases}$$

$$dU = \delta Q - P.dV \Rightarrow \int dU = \int \delta Q - P\int_{V1}^{V2} dV \Rightarrow \Delta U = Q - P(V_2 - V_1)$$

$$\Rightarrow U_2 - U_1 = Q - PV_2 + PV_1 \Rightarrow Q = \underbrace{(U_2 + PV_2)}_{H_2} - \underbrace{(U_1 + PV_1)}_{H_1}$$

On définit une nouvelle fonction d'état, appelée **l'enthalpie H,** exprimée en **Joule** ou en **Calorie**, qui permet d'exprimer la quantité de chaleur mise en jeu dans une transformation thermodynamique.

$$\boldsymbol{H = U + PV}\ .$$

A pression constante (transformation isobare), la variation d'enthalpie 'ΔH' est égale à la quantité de chaleur échangée, notée $\boldsymbol{Q_P}$.

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \ Q_P = nc_P\Delta T$$

II.6. Application du premier principe aux gaz parfait

II.6.1. Loi de joule

Les gaz parfaits répondent aux deux lois de Joule.

- Première loi de Joule : T = Cst => U = Cst => ΔU =0
- Deuxième loi de Joule : T = Cst => H = Cst => ΔH =0

II.7. Relation entre les capacités calorifiques

Relation de Mayer

On a:

$$H = U + PV \quad (PV = nRT\ ) \ \Rightarrow \boldsymbol{Q_p = Q_v + nRT}$$

On remplace $\boldsymbol{Q_p}$ et $\boldsymbol{Q_v}$ par leur relation, on aura :

$nc_P\Delta T = nc_V\Delta T + nR\Delta T \Rightarrow\ c_P = c_V + R$

$$\Rightarrow \boldsymbol{c_P - c_V = R} \quad \textbf{(1)}$$

On définit "$\boldsymbol{\gamma}$" coefficient de Laplace : $\boldsymbol{\gamma = \frac{c_P}{c_V}}$ **(2)**

Par combinaison de (1) et (2) on obtient :

$\boldsymbol{c_V = \frac{R}{\gamma - 1}}$ et $\boldsymbol{c_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}}$

$\boldsymbol{c_P}$ $\boldsymbol{et}$ $\boldsymbol{c_V}$: Chaleurs molaires.

Gaz parfait	$\boldsymbol{\gamma}$
Monoatomique Ar, He, Ne	**1.66**
DiatomiqueH_2, O_2, N_2	**1.4**
Autres CO_2, H_2O	**1.33**

II.8. Application aux transformations de base : Pour chaque transformation, on définit l'état initial **(1)** décrit par les paramètres (P_1, T_1, V_1) et l'état final **(2)** décrit par les paramètres (P_2, T_2,

V_2). On donne aussi pour chaque transformation les expressions du travail, de l'énergie interne, de l'enthalpie et de la chaleur.

II.8.1. Transformation isobare réversible (P= constante) :

(1) ⟶ (2)

(P_1,V_1,T_1) (P_2,V_2,T_2)

$P_1 = P_2 = P = Cst$.

$$W_{1,2} = -\int_{V1}^{V2} PdV \Rightarrow \boxed{W_{1,2} = -P(V_2 - V_1)}.$$

$$\Delta U_{1,2} = \int_{T1}^{T2} nC_V dT = \boxed{nC_V(T_2 - T_1)}.$$

$$Q_{1,2} = Q_P = \int_{T_1}^{T_2} nC_P\, dT = \boxed{nC_P(T_2 - T_1)}.$$

$$\boxed{\Delta H_{1,2} = nC_P(T_2 - T_1) = \gamma \Delta U}\ .$$

II.8.2. Transformation isochore réversible (V= constante) :

(1) ⟶ **(2)**

(P_1,V_1,T_1) (P_2,V_2,T_2)

$V = Cst \Rightarrow dV = 0$ $\Rightarrow \boxed{W_{1,2} = 0}$.

$\Delta U_{1,2} = Q_{1,2} + W_{1,2}. \Rightarrow \Delta U_{1,2} = Q_{1,2} = nC_V \Delta T$

$$\Rightarrow \boxed{Q_V = Q_{1,2} = \Delta U_{1,2} = nC_V(T_2 - T_1)}.$$

$$\boxed{\Delta H_{1,2} = nC_P \Delta T nC_P.}$$

II.8.3. Transformation isotherme réversible (T= constante) :

(1) ⟶ (2)

(P_1,V_1,T_1) (P_2,V_2,T_2)

$T_1 = T_2 = T = Cst \Rightarrow \Delta T = 0.$

$$\boxed{\Delta U_{1,2} = nC_V \Delta T = 0}$$

$$\boxed{\Delta H_{1,2} = nC_P \Delta T = 0}$$

$$W_{1,2} = -\int_{V1}^{V2} P_{ext}dV = -\int_{V1}^{V2} nRT\frac{dV}{V} = -nRTln\frac{V2}{V1}$$

Transformation isotherme : $P_1V_1=P_2V_2 \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$

On aura donc : $W_{1,2} = -nRTln\frac{V2}{V1} = -nRTln\frac{P1}{P2}$.

$$\Delta U_{1,2} = Q_{1,2} + W_{1,2} = 0 \Rightarrow Q_{1,2} = -W_{1,2} = nRTln\frac{V2}{V1} = W_{1,2} = nRTln\frac{P1}{P2}.$$

II.8.4. Transformation adiabatique réversible :

Une transformation adiabatique est une transformation où il n'y a pas d'échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur ($\boldsymbol{Q_{1,2}=0}$).

(1) ⟶ (2)

(P_1,V_1,T_1) (P_2,V_2,T_2)

- **Loi de Laplace**

On a :

$Q_{1,2} = 0 \Rightarrow dU = dW \Rightarrow nC_VdT = -PdV$.

Loi gaz parfaits : $\boldsymbol{P = \frac{nRT}{V}}$.

On remplace **'P'** dans la relation précédente, on aura :

$nC_VdT = -nRT\frac{dV}{V} \Rightarrow C_V\frac{dT}{T} = -R\frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V}\frac{dV}{V}$. **(3)**

En remplace : $R = C_P - C_V$ et $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$. dans (3)

$$=> \frac{dT}{T} = -(\gamma-1)\frac{dV}{V} \Rightarrow \int_{T1}^{T2}\frac{dT}{T} = (1-\gamma)\int_{V1}^{V2}\frac{dV}{V} \Rightarrow ln\frac{T_2}{T_1} = (1-\gamma)ln\frac{V_2}{V_1} = ln\left(\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma}\right)$$

$$\Rightarrow T_2V_2^{\gamma-1} = T_1V_1^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow \boldsymbol{TV^{\gamma-1} = Cs} \quad (4)$$

- ✓ $T = \frac{PV}{nR} \Rightarrow \frac{PV}{nR}V^{\gamma-1} = Cst \Rightarrow$ $\boldsymbol{PV^{\gamma} = Cst.}$ **(5)**
- ✓ $V = \frac{nRT}{P} \Rightarrow T\left(\frac{nRT}{P}\right)^{\gamma-1} = Cst \Rightarrow \boldsymbol{T^{\gamma}P^{1-\gamma} = Cst}$. **(6)**

- **Calcul du travail**

$$Q_{1,2} = 0 \quad \Rightarrow dU = \delta W = nC_VdT \Rightarrow \Delta U_{1,2} = \Delta W_{1,2} = nC_V(T_2 - T_1).$$

On a aussi : $\delta W = -P_{ext}dV$.

Et, $PV^{\gamma} = cst \Rightarrow PV^{\gamma} = P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma} \Rightarrow P = \frac{P_1V_1}{V^{\gamma}}$

Donc : $\delta W = -\frac{P_1V_1^{\gamma}}{V^{\gamma}}dV \Rightarrow W_{1,2} = -P_1V_1^{\gamma}\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V^{\gamma}} = -\frac{P_1V_1^{\gamma}}{1-\gamma}\left(V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}\right)$

$$W_{1,2} = \frac{1}{\gamma - 1}(P_2V_2 - P_1V_1)$$

$$W_{1,2} = \Delta U_{1,2} = \frac{1}{\gamma - 1}(P_2V_2 - P_1V_1)$$

Ou bien :

$\Delta U_{1,2} = \Delta W_{1,2} = nC_V(T_2 - T_1).$ On remplace : $c_V = \frac{R}{\gamma - 1}$ $T = \frac{PV}{nR}$

On aura donc : $W_{1,2} = \frac{1}{\gamma-1}(P_2V_2 - P_1V_1)$

$$\Delta H_{1,2} = nC_P(T_2 - T_1) = \gamma\Delta U$$