



**Université Internationale
de Casablanca**

LAUREATE INTERNATIONAL UNIVERSITIES

Cours de thermodynamique

Filière CPI2

Session S3

Pr: ALLOUCH Malika

Année Universitaire 2017-2018

Premier principe de la thermodynamique

● Equivalence entre travail et chaleur

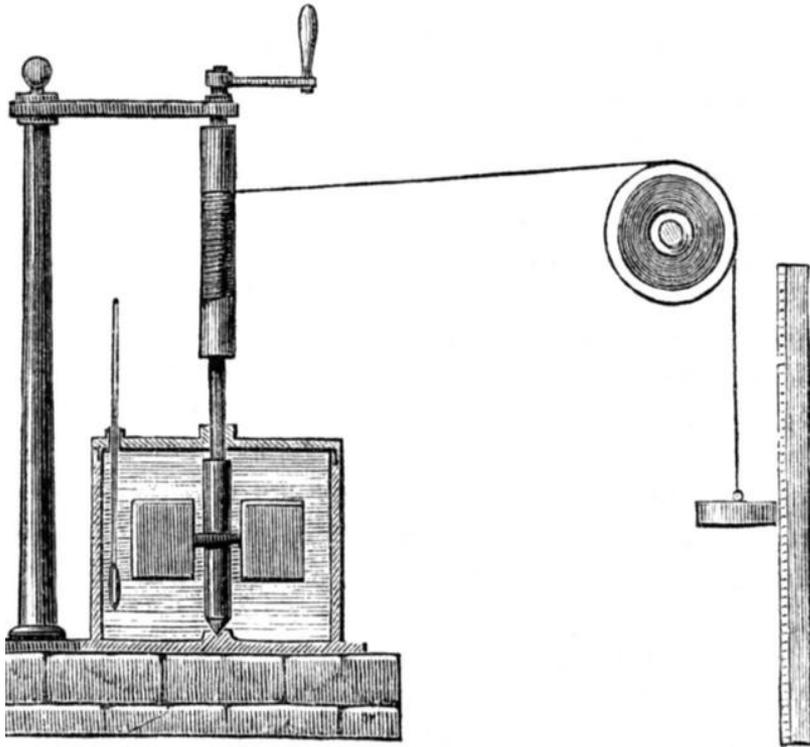
Expérience Rumford (1798): durant le processus de forage du canon, le métal se chauffe et augmente la production de chaleur, Rumford utilisa une mèche émoussée, ce qui lui permit de faire bouillir l'eau ($m=12\text{Kg}$).



Rumford conclut de ses expériences que le travail mécanique peut produire de la chaleur en quantité illimitée et que la chaleur n'était pas une substance mais le mouvement des plus petites particules composant la matière.

Premier principe de la thermodynamique

- Expérience de joule pour mesurer l'équivalence mécanique de la chaleur.



L'expérience de Joule a permis d'établir l'équivalence entre travail (énergie mécanique) et chaleur (énergie thermique). Cette expérience consiste à agiter un fluide en lui fournissant un travail connu et à mesurer l'élévation de température qui en résulte.

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

Premier principe de la thermodynamique

Jules Henri Poincaré (April 29, 1854 – July 17, 1912)



« ...un principe est une proposition première posée et non déduite ...»

«...quand une loi a reçu une confirmation suffisante de l'expérience, on peut l'ériger en principe ...»

Premier principe de la thermodynamique

● Énoncé:

Pour toute transformation allant d'un état A à un état B, la somme:

$Q_{A-B} + W_{A-B}$ ne dépend que des états A et B mais pas du chemin

suivi.

$$Q_{A-B} + W_{A-B} = U(B) - U(A) = \Delta U$$

Pour une transformation élémentaire: $dU = \delta Q + \delta W$

U: énergie interne, englobe toute les formes d'énergie à l'échelle microscopique.

Premier principe de la thermodynamique

- Le premier principe est un principe de conservation de l'énergie, L'énergie ne peut ni se créer ni se perdre, elle ne fait que se transformer. **Variation d'énergie interne = énergie échangée**
- Il n'existe que deux formes d'échange d'énergie: le travail et la chaleur.
 - Propriétés de l'énergie interne
- U est une fonction d'état, ΔU ne dépend pas du chemin suivi mais que des états I et F.
- U est une grandeur extensive (additivité des énergies) qui s'exprime en joule,
- U n'est pas mesurable ; seule la variation de l'énergie interne ΔU peut être déterminée.

Premier principe de la thermodynamique

Remarques

- Pour un système isolé (aucun échange entre le système et le milieu extérieur) : $\delta Q = 0$ et $\delta W = 0$ d'où $\Delta U = 0$ (conservation de l'énergie total du système),
- Pour une transformation cyclique, $\Delta U = 0 = U_2 - U_1$ car $U_2 = U_1$.
- U est une fonction d'état alors que Q et W ne le sont pas.

○ Conséquences : transformations particulières

Transformation isochore (V est constant)

La variation de l'énergie ΔU interne d'un système au cours d'une transformation à volume constant est égale à la chaleur échangée avec le milieu extérieur Q_V .

Premier principe de la thermodynamique

Transformation à pression constante : variation d'enthalpie ΔH

On définit une fonction d'état H appelée enthalpie (du grec signifie échauffement) à partir de l'énergie interne U , de la pression P et du volume V : $H = U + PV$ (l'unité d'enthalpie est le joule).

Sous forme différentielle : $dH = dU + PdV + VdP$

La variation d'enthalpie ΔH d'un système au cours d'une transformation à pression constante est égale à la chaleur échangée avec le milieu extérieur Q_p .

Transformation adiabatique

Si une transformation est adiabatique ($Q=0$), alors $\Delta U=W + Q = W$

Premier principe de la thermodynamique

Coefficients calorimétriques

Considérons un système d'équation d'état $f(P,V,T)=0$. Lors d'une transformation quelconque où les variables d'état restent définies (ce qui ne serait par exemple pas le cas d'une explosion), les trois grandeurs P , V et T varient mais deux des trois variables seulement évoluent de façon indépendante. La quantité de chaleur reçue par le système peut s'exprimer sous trois formes équivalentes :

$$\delta Q = c_v dT + l dV$$

$$\delta Q = c_p dT + h dP$$

Les coefficients c_v , l , c_p , h , sont appelés coefficients calorimétriques

Premier principe de la thermodynamique

Coefficients calorimétriques

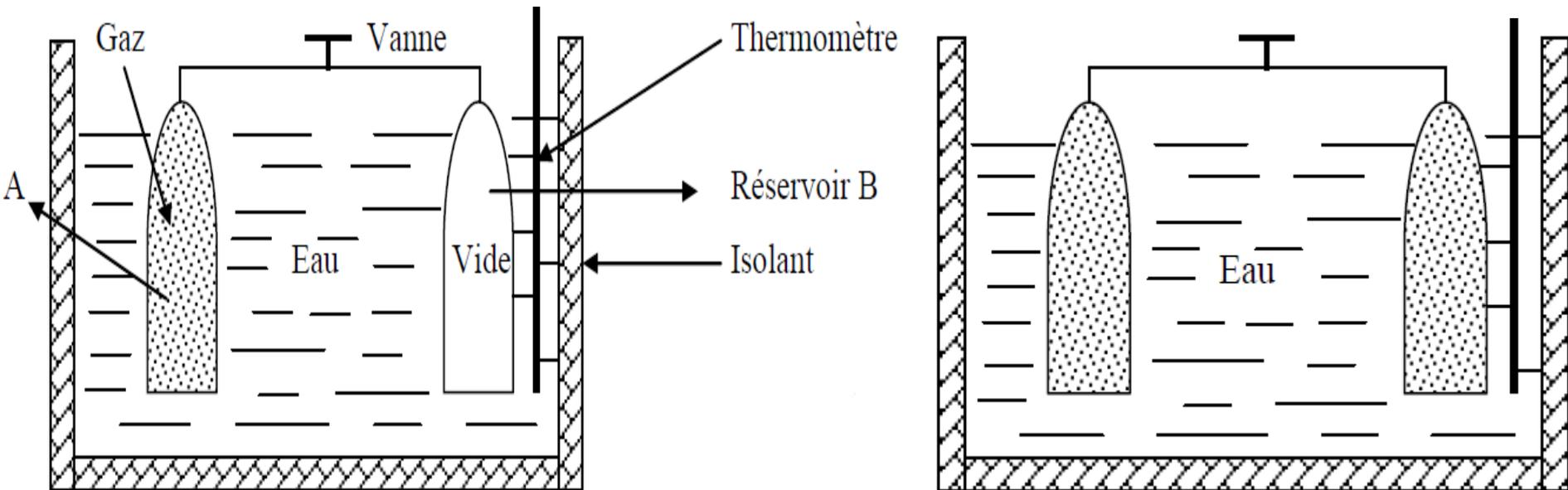
Montrer que ces coefficients ont les expressions suivantes:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P, \quad l = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad \text{et} \quad h = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V$$

Premier principe de la thermodynamique

- Application du premier principe aux gaz parfaits

- *Première loi de Joule*



Etat 1: avant détente

Etat 2: après détente

Premier principe de la thermodynamique

○ Application du premier principe aux gaz parfaits

● *Première loi de Joule:*

■ Si on applique le premier principe de la thermodynamique au système fermé constitué par les réservoirs A et B, les tuyauteries qui les réunit et le gaz qu'ils contiennent, on a :

✓ $W = 0$ car les parois du système sont indilatables (le gaz ne travaille pas),

✓ $Q = 0$ car la température de l'eau reste constante (aucun échange de chaleur).

D'où :

$$\Delta U_{1-2} = U_2 - U_1 = (W + Q)_{1-2} = 0$$

$$U_2 = U_1$$

Premier principe de la thermodynamique

○ Application du premier principe aux gaz parfaits

● *Énoncé de la première loi de Joule:*

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

$$dU = c_v dT$$

$$(\Delta U)_{T=\text{constante}} = U_{2-1} = 0$$

U est donc constante au cours de toute transformation à température constante.

Premier principe de la thermodynamique

- Application du premier principe aux gaz parfaits

- *deuxième loi de Joule:*

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de sa température T.

$$dH = c_p dT$$

Exo:

Démontrer que pour un gaz parfait l'enthalpie ne dépend que de sa température.

Premier principe de la thermodynamique

○ Application du premier principe aux gaz parfaits

On sait que $H = U + PV$ avec $PV = nRT$ c'est-à-dire que $H = U + nRT$, on déduit alors que :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(nRT) = \Delta U + nR\Delta T \quad (\text{puisque } n \text{ et } R \text{ sont constants})$$

Si la température est constante $\Delta T = 0$ $\Delta U = 0$ (1ère loi de Joule), on déduit finalement: $\Delta H = 0$



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

Premier principe de la thermodynamique

- Application du premier principe aux gaz parfaits

Conséquence immédiate

Démontrer que pour les gaz parfait on a:

$$\delta Q = c_v dT + p dV$$

$$\delta Q = c_p dT - V dP$$

Premier principe de la thermodynamique

- Application du premier principe aux gaz parfaits

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

Puisque U ne dépend que de la température pour les gaz parfaits, ce qui veut dire que :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \text{ d'où : } l = P \text{ et la quantité de chaleur :}$$

$$\delta Q = C_V dT + l dV \text{ devient alors : } \delta Q = C_V dT + P dV$$

De même, H ne dépend que de la température, ce qui entraîne que :

$$h = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V = 0, \text{ d'où : } h = -V \text{ et la quantité de chaleur :}$$

$$\delta Q = C_P dT + h dP \text{ devient alors : } \delta Q = C_P dT - V dP$$

Premier principe de la thermodynamique

- Application du premier principe aux gaz parfaits

Pour un gaz parfait qui subit des transformations infinitésimales, Les différentielles δQ , δW , dU et dH sont données par les expressions ci-dessous :

$$\delta W = -PdV$$

$$\delta Q = C_V dT + PdV$$

$$\delta Q = C_P dT - VdP$$

$$dU = C_V dT$$

$$dH = C_P dT$$

Premier principe de la thermodynamique

- Quelques propriétés des gaz parfaits

Loi de Robert Mayer

Pour un gaz parfait, on a les deux expressions de δQ :

$$\delta Q = c_p dT - VdP = c_v dT + pdV$$

$$c_p dT - c_v dT = VdP + pdV$$

Or on sait que pour un gaz parfait on a l'équation :

$$PV = nRT \rightarrow d(PV) = d(nRT) \text{ avec } d(PV) = PdV + VdP \text{ et } d(nRT) = nR dT$$

Premier principe de la thermodynamique

- Quelques propriétés des gaz parfaits

Loi de Robert Mayer

On déduit facilement que : $(C_P - C_V) dT = d(PV) = nRdT$

D'où finalement :

$$(C_P - C_V) = nR$$

Relation de Robert Mayer

Démonstration de la loi de Laplace

Pour une transformation infinitésimale, les deux expressions de la différentielle de la quantité de chaleur sont :

$$\delta Q = c_p dT - VdP = c_v dT + pdV = 0$$

(puisque la transformation est adiabatique).

Premier principe de la thermodynamique

Démonstration de la loi de Laplace

$$c_p dT - V dP = 0 \quad \longrightarrow \quad dT = V \frac{dP}{C_p}$$

$$c_v dT + p dV = 0 \quad \longrightarrow \quad c_v \cdot V \frac{dP}{C_p} + p dV = 0$$

En divisant cette expression par PV et en posant $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad \text{en intégrant cette équation, on obtient :}$$
$$\text{Log P} + \text{Log V}^\gamma = \text{constante}$$

Premier principe de la thermodynamique

Démonstration de la loi de Laplace

$$\text{Log } PV^\gamma = \text{constante} \quad \longrightarrow \quad PV^\gamma = \text{constante}$$

↓
Loi de Laplace

- ✓ Pour les paramètres T et P :

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

- ✓ Pour les paramètres T et V :

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