

Premier principe de thermodynamique.

Enoncé du premier principe.

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

- Lors d'une transformation, l'énergie totale, c'est à dire la somme de l'énergie mécanique et de l'énergie interne se conserve. La variation d'énergie d'un système est donc égale à l'énergie échangée par ce système avec l'extérieur, qui peut prendre deux formes : soit l'énergie est échangée par un travail, soit elle est échangée par transfert thermique.
- Tous les termes s'expriment en joule.
- L'énergie est une grandeur d'état, c'est à dire que sa valeur ne dépend que de l'état du système et non de la façon suivant laquelle il a atteint cet état. Par conséquent, ΔE ne dépend pas de la transformation.
- Le travail et le transfert thermique ne sont pas des variables d'état. Leur valeur dépend du chemin suivi (mais pas leur somme).

Réécritures :

- Le plus souvent, on néglige les variations d'énergie mécanique devant celles de l'énergie interne. On réécrit donc $\Delta U = W + Q$.
- Sous forme différentielle, on note $dU = \delta W + \delta Q$.
- Par définition, l'enthalpie $H = U + PV$. Le premier principe donne alors $dH = \delta W_{\neq p} + \delta Q$ où $W_{\neq p}$ représente le travail des forces autres que les forces de pression.

Expressions élémentaires

- Pour un gaz soumis à une pression extérieure p_{ext} , le travail élémentaire des forces de pression sur une surface dS vaut $\delta W_p = -p_{ext} dS dx = -p_{ext} dV$.¹
- De façon générale, on ne connaît pas l'expression du transfert thermique.

Différentes transformations

Quasi-statique A tout instant, le système est en équilibre interne et avec l'extérieur.

Utilisation : l'équilibre entre l'intérieur et l'extérieur entraîne $p = p_{ext}$ à tout instant. L'expression élémentaire du travail des forces de pression devient $\delta W_p = -p dV$

Réversible A tout instant, le système peut évoluer vers l'état initial au lieu d'aller vers l'état final. Réversible \Rightarrow quasi-statique.

Isochore Evolution à volume constant.

Utilisation : $\delta W_p = 0$.

Isobare Evolution à pression constante.

Utilisation : dans le cas quasi-statique, $W_p = -p \Delta V$.
de plus $dH = \delta W_{\neq p} + \delta Q$ ².

Isotherme Evolution à température constante.

Utilisation : $dU = dH = 0$ donc $\delta W = -\delta Q$
Pour un gaz parfait, $pV = cste$ donc $\delta W = -pdV = -nRT \frac{dV}{V} = nRT \frac{dp}{p}$.

¹Le plus souvent, $\delta W = \delta W_p$ car seule la force de pression travaille.

²= δQ dans la plupart des cas

Adiabatique Evolution sans transfert thermique.

Utilisation : $\delta Q = 0$.

Dans le cas d'une transformation réversible, pour un gaz parfait, on a alors les lois de Laplace : $pV^\gamma = cste$ ³

Propriétés thermodynamiques des gaz parfaits.

Première loi de Joule

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température : $dU = C_V dT$, où C_V est la capacité thermique à volume constant.

Cette loi a été vérifiée par l'expérience de Joule - Gay Lussac.

Deuxième loi de Joule

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de sa température : $dH = C_p dT$, où C_p est la capacité thermique à pression constante.

Cette loi a été vérifiée par l'expérience de Joule - Kelvin.

Relations de Mayer

On introduit le rapport $\frac{C_p}{C_V} = \gamma$ (moyen mnémotechnique : ordre alphabétique).

On a alors $C_V = \frac{nR}{\gamma-1}$ et $C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}$.

Propriétés thermodynamiques des phases condensées.

Pour les corps liquides ou solides, on considère $dU = C_V dT$ et $dH = C_p dT$. En général, on prend $C_V = C_p = C$.

³Les autres lois $TV^{\gamma-1} = cste$ et $p^{1-\gamma}T^\gamma = cste$ se retrouvent par l'équation d'état des gaz parfaits.