

FORMULAIRE T2 – PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

D.Malka – MPSI – 2015-2016 – Lycée Saint-Exupéry

Cadre

Le système considéré est :

- fermé
- constitué d'un corps pur sous une seule phase
- soumis uniquement aux forces de pression
- au repos (variations d'énergie cinétique et potentielle nulles)

1 Premier principe

L'énergie est une grandeur d'état qui se conserve. Si le système n'échange de l'énergie que par transfert mécanique W et thermique Q avec l'extérieur, cette loi de conservation s'écrit :

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

$$\Delta U = W + Q$$

avec U l'énergie interne du système, Q le transfert thermique, W le travail des forces non conservatives.

2 Types de transformation

- quasistatique (ou infiniment lente) : **le système est à l'équilibre thermodynamique à chaque instant, les variables d'état intensives sont définies et uniformes, l'équation d'état est valable à chaque instant.**
- adiabatique : $Q = 0$

Quand peut-on considérer qu'une transformation est adiabatique ?

Une transformation peut être considérée adiabatique si la durée $\tau_{transfo}$ est très petite devant la durée typique τ_Q du transfert thermique vers l'extérieur :

$$\tau_{transfo} \ll \tau_Q$$

- isochore : $V = cste$
- monotherme : $T_{ext} = cste$
- isotherme : $T = cste$

Quand peut-on considérer qu'une transformation est isotherme ?

Une transformation peut être considérée isotherme si elle est suffisamment lente pour que l'équilibre thermique puisse s'établir à chaque instant avec le milieu extérieur. En général, la transformation doit donc être quasistatique et de durée $\tau_{transfo}$ très grande devant la durée typique τ_Q du transfert thermique vers l'extérieur :

$$\tau_{transfo} \gg \tau_Q$$

— monobare : $P_{ext} = cste$

— isobare : $P = cste$

☞ rem : Ne pas confondre isotherme et adiabatique !

3 Travail des forces de pression

3.1 Cas général

On note P_{ext} la pression s'exerçant localement au voisinage de la surface délimitant le système avec l'extérieur. Alors le travail des forces pressantes reçu par le système vaut :

$$\delta W = -P_{ext} dV \quad W = - \int_1^2 P_{ext} dV$$

⚠ P_{ext} n'est pas forcément la pression régnant dans le milieu extérieur au système.

3.2 Transformation isochore

$$V = cste \Rightarrow W = 0$$

3.3 Transformation monobare

$P_{ext} = cste$, la relation générale de calcul du travail s'intègre en :

$$W = P_{ext}(V_1 - V_2)$$

Si en plus 1 et 2 sont des états d'équilibre mécanique alors $P_1 = P_{ext} = P_2$ et on a :

$$W = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

3.4 Transformation quasistatique

La pression du système est homogène ($\Pi = P$) et toujours définie, on peut écrire à chaque instant :

$$\delta W = -P dV \quad W = - \int_1^2 P dV \quad (1)$$

En général, la pression P est non évaluable au cours de la transformation. Cependant, on peut distinguer deux cas intéressants pour lesquels P est facilement évaluable.

☞ rem : pour quasistatique, on dit encore mécaniquement réversible ou infiniment lente.

3.4.1 Transformation quasistatique isotherme du gaz parfait

La température du système reste constante : $T = T_0$. L'équation d'état du gaz parfait donne : $P = \frac{nRT_0}{V}$.

En intégrant (1), on trouve :

$$W = nRT_0 \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) = nRT_0 \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

3.4.2 Transformation quasistatique adiabatique du gaz parfait

Le gaz suit la loi de Laplace (voir paragraphe 6.5) : $PV^\gamma = cste$. En particulier $P_2 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma$. Avec $P = P_1 \frac{V_1^\gamma}{V^\gamma}$, l'intégration de (1) donne :

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

4 Transfert thermique

4.1 Cas général

$$Q = \Delta U - W$$

4.2 Transformation adiabatique

$$Q = 0$$

4.3 Transformation isochore

$$Q = \Delta U \quad (C_v \text{ indépendante de } T)$$

4.4 Transformation isobare

$$Q = \Delta H \quad (C_p \text{ indépendante de } T)$$

4.5 Transformation monobare avec $P_1 = P_2 = P_{ext}$

$$Q = \Delta H \quad (C_p \text{ indépendante de } T)$$

5 La fonction enthalpie

$$H = U + PV$$

6 Des relations à connaître pour le gaz parfait

6.1 Variation d'énergie interne

Quelle que soit la transformation subie par le gaz parfait :

$$\Delta U = C_v \Delta T \quad (C_v \text{ indépendante de } T)$$

6.2 Variation d'enthalpie

Quelle que soit la transformation subie par le gaz parfait :

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (C_p \text{ indépendante de } T)$$

6.3 Relation de Mayer et coefficient γ

$$C_p - C_v = nR$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

6.4 Capacités thermiques

Pour le gaz parfait monoatomique :

$$\boxed{C_v = \frac{3}{2}nR} \quad \boxed{C_p = \frac{5}{2}nR} \quad \gamma = \frac{5}{3}$$

Pour le gaz parfait diatomique :

$$\boxed{C_v = \frac{5}{2}nR} \quad \boxed{C_p = \frac{7}{2}nR} \quad \gamma = \frac{7}{5}$$

Expression en fonction de γ et R :

$$\boxed{C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}} \quad \boxed{C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}}$$

6.5 Loi de Laplace

Pour une transformation :

- subie par le gaz parfait
- quasistatique
- adiabatique

$$\boxed{PV^\gamma = cste} \quad \text{ou} \quad \boxed{P^{1-\gamma}T^\gamma = cste} \quad \text{ou} \quad \boxed{TV^{\gamma-1} = cste}$$

7 Variation d'enthalpie et d'énergie d'une phase condensée idéale

$$\boxed{C_v \approx C_p = C}$$

Quelle que soit la transformation subie par le système :

$$\boxed{\Delta U \approx \Delta H = C\Delta T} \quad (\text{C indépendante de T})$$

8 Transition de phase

Au cours d'une transition de phase, la matière se réorganise. Certaines grandeurs d'état présentent alors une discontinuité.

Une transition de phase d'un corps pur se fait à température et pression constante. C'est donc une transformation isobare isotherme. Le transfert thermique reçu par le système au cours de la transition de phase s'écrit donc :

$$Q = \Delta H$$

où la variation d'enthalpie liée à la transition de phase se calcule par :

$$\Delta H = mh_{1 \rightarrow 2}$$

avec $h_{1 \rightarrow 2}$ est l'enthalpie massique de transition de phase associée à la transition de phase $1 \rightarrow 2$ et m la masse du système ayant subi la transition de phase.