

Premier principe de la thermodynamique

Niveau : 1^{ère} année CPGE Bibliographie : Dunod, PCSI

- Pré requis :
- Gaz parfait
 - Equation d'état
 - Fonction d'état
 - Types de transformations (isop., isot.)
 - Systèmes isolé / fermé.
 - Travail mécanique W , Transfert thermique Q .
 - Grandeur extensive/intensive.

I / Premier principe de la thermodynamique.

1) Définitions

Energie interne U

$U = E_c^{int} + E_p^{int}$ avec E_c^{int} = énergie cinétique microscopique (dpt de T)
 E_p^{int} = ———— potentielle d'interaction entre les particules

U : fonction d'état extensive
 $\Delta U = U_{fin} - U_{ini}$, ΔU ne dépend pas du chemin suivi.

Travail : Le même que celui en mécanique (ex. $\delta W_p = -P_{ext} dV$)

2) Enoncé du premier principe

Il s'agit d'un principe de conservation de l'énergie : $\Delta E = Q + W$, pour un système fermé.
avec $\Delta E = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p$, avec E_p et E_c des énergies potentielle et cinétique MACROSCOPIQUE.
Pour un système isolé : $\Delta E = 0$

3) Capacités thermiques/calorifiques

A volume constant C_v d'un système fermé : $dU = C_v dT$ avec C_v en J/K
1^{ère} loi de Joule

Pour un gaz parfait monoatomique :

$U = \frac{3}{2} nRT$ donc $C_v = \frac{3}{2} nR \rightarrow C_{v,m} = \frac{3}{2} R$ et $c_v = \frac{3R}{2M}$ / $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$ pour diatom. (On verra pq ds un autre chap.)

Pour un GP ou une φ condensée quelconque : $dU_{mol} = C_{v,mol} dT$

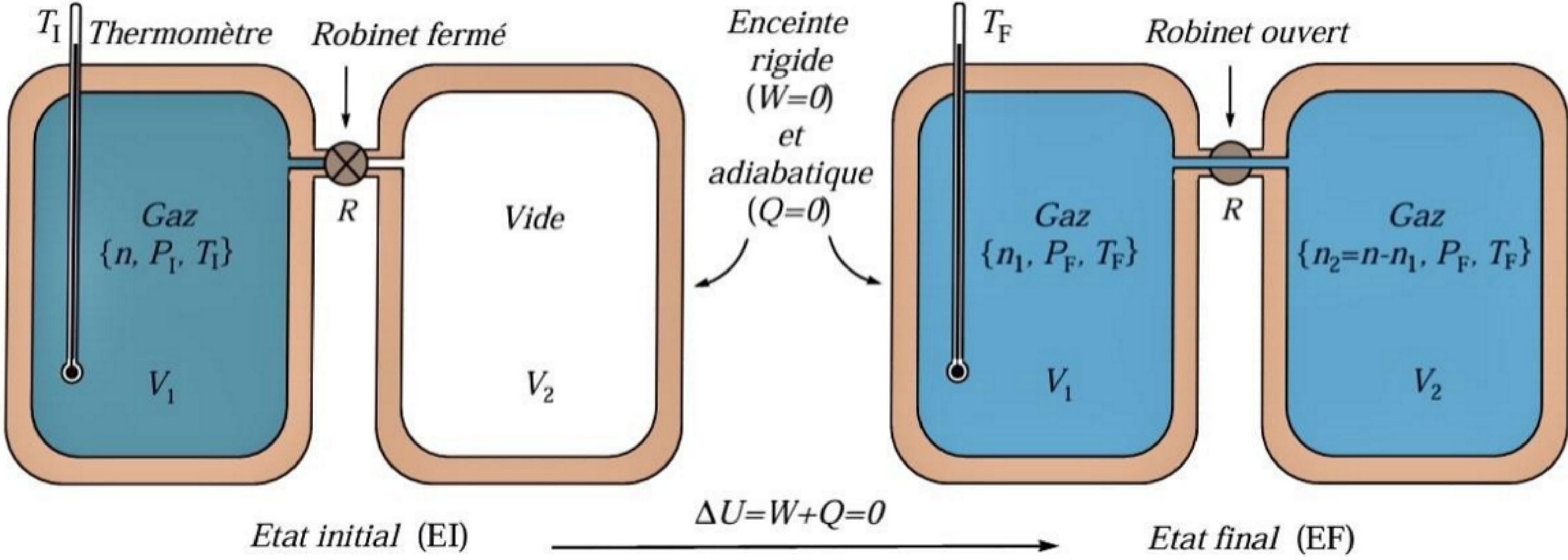
II / Exemples d'application

1) Détente de Joule - Gay Lussac (1806 et 1815)

Slide : Schéma état Final vs Ini.

Système : {Gaz + Vide + Paroi}

- * Calorifuge : $\delta Q = 0$, donc $\Delta U_{gaz} = \Delta U_{syst} = 0$ donc $C_v \Delta T = 0 \Rightarrow$ isotherme
- * Paroi rigide : $\delta W = 0$ ($V = cste$)
- * Irréversible \hookrightarrow Détente Adiabatique, irréversible, isot.



Slide : GP \rightarrow que vaut T_f ?

Bilan des forces :

- \hookrightarrow Opérateur : \vec{F} $\Delta U = C_v \times (T_f - T_i) = \frac{5}{2} nR (T_f - T_i)$ Sachant $PV = nRT$
 - \hookrightarrow Frottements : \vec{f} $\Delta U = W = (F - \vec{f}) \ell$ $\hookrightarrow T_f = T_i \times (1 + \frac{2}{5} \frac{F \cdot \vec{f} \cdot \ell}{P V}) > T_i$
- Toujours sans transfert de chaleur

3) Evolution isochore d'un GP.

$dU = 0$
 $\delta W = 0$
 $\Delta E_c = \Delta E_p = 0$

$\Delta U = Q = C_v \Delta T$ donc $Q = C_v (T_f - T_i)$
en connaissant C_v et en mesurant T_f et T_i , on peut remonter à Q .

Quid des transferts monobares?

De plus, on a utilisé C_v dans ces résultats, le supposant connu, mais comment le mesure-t-on?

III / L'enthalpie H

1) Définition

Fonction d'état $H = U + PV$. (en J), extensive.

Par analogie avec C_v , on peut introduire C_p , la capacité calorifique à P cste.

Pour un système fermé à P cste :

$dH = C_p dT$ avec C_p en J/K.
2^{ème} loi de Joule

Premier principe : $\Delta H + \Delta E_c + \Delta E_p = W_{autre} + Q$, pour une transfo. monobare (qui pression)

- * Pour un GP, $C_p - C_{v,m} = R$, Relation de Mayer (Savoir démontrer)

- * Pour une φ condensée : $C_{p,m} \sim C_{v,m} \sim C_m$ donc $\Delta U_m = \Delta H_m = C_m \Delta T$.
Pour l'eau : $C = 4,18.10^3 J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$

2) Mesure de $C_{p,r}$

Evolution monobare et $\Delta H = 0$ ($Q = 0$)

$\Delta H = \Delta H_{eau} + \Delta H_{calo} + \Delta H_{Fe}$

avec $\Delta H_{eau} = m_{eau} c_{eau} (T_f - T_0)$
 $\Delta H_{calo} = \mu c_{calo} (T_f - T_0) \rightarrow c_{Fe} = \frac{(m_{eau} + \mu) c_{eau} (T_f - T_0)}{m_{Fe} (T_i - T_f)}$
 $\Delta H_{Fe} = m_{Fe} c_{Fe} (T_f - T_i)$

Valeur en eau p :

Savoir calculer : Masse d'eau p telle que $\mu c_{eau} = C_{calo}$. Elle tient compte de tous les instruments du calorimètre

A.N. : $C_{Fe} = \dots$
vs $c_{Fe,h} = 452 J/K/kg$

3) Enthalpie de changement d'état

Enthalpie molaire de changement d'état : $\Delta_{I \rightarrow II} H_m$ (en J/mol)
massique : $\Delta_{I \rightarrow II} h$ (en J/kg)

\equiv Variation d'enthalpie {d'une mole / d'un kg} de corps lors de la transformation de l'état I à l'état II. Elles ne

dépendent que de la température. [Car P est imposé par la condition de coexistence des 2 phases]

Ex : $\Delta_{fusion} h (eau) = 334 kJ/kg$

Ccl : Premier principe sera utile pour étudier des machines th., il n'est cependant pas suffisant.

Besoin d'un 2nd principe de type variationnel pour rendre compte des processus irréversibles et non adiabatiques : 2nd principe.

Expérience

On verse dans le calorimètre $m_{eau} = 400$ g d'eau très froide et on mesure la température qui se stabilise après quelques instants. On trouve $\theta_0 = 2,0^\circ C$. On introduit dans le calorimètre l'échantillon de fer, que l'on a préalablement pesé (sa masse est $m_{Fe} = 200$ g) et qui est initialement à la température d'une étuve thermostatée, $\theta_1 = 85,0^\circ C$. On vérifie que l'échantillon est bien entièrement couvert d'eau. On attend que la température se stabilise et on mesure la température finale $\theta_F = 6,4^\circ C$.

On va appliquer le premier principe de la thermodynamique au système

$\Sigma = \{ \text{calorimètre et instruments} + \text{eau} + \text{fer} \}$

sur la transformation suivante :

État initial | Eau + calorimètre : θ_0 | État final | Eau + calorimètre : θ_F
| Fer : θ_1 | | | Fer : θ_F