



Chapitre 4

Premier principe de la thermodynamique

Chapitre 4

Plan

| | |
|--|-------|
| I. Le premier principe | p. 38 |
| I.1. Énoncé | |
| I.2. Système isolé | |
| I.3. Système fermé | |
| I.4. Remarques | |
| II. Transferts Thermiques : la chaleur Q | p. 42 |
| III. La calorimétrie – méthode des mélanges | p. 45 |
| IV. Travail des forces de pression | p. 46 |
| IV.1. Expression du travail élémentaire | |
| IV.2 Evolution entre 2 états | |
| IV.3. Représentation graphique – Diagramme de Clapeyron | |
| V. Une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie H | p. 50 |
| VI. Application aux gaz parfaits | p. 52 |
| VI.1. Lois de Joule | |
| VI.2. Relation de Mayer | |
| VI.3. Transformation adiabatique réversible d'un g.p. – Formule de Laplace | |
| Formulaire | p. 55 |

I. Le premier principe

I.1. Enoncé du premier principe

Soit E l'énergie totale d'un système (S) :
$$E = E_c^{\text{macro}} + E_p^{\text{ext}} + \underbrace{E_p^{\text{int}} + E_c^{\text{int}}}_U$$

Souvent en thermodynamique,
les variations de E_c et E_p sont
négligeables devant celles de U



$$\Delta E \approx \Delta U$$

- ✓ **U : énergie interne** : c'est une fonction d'état, c'est-à-dire qu'à chaque état macroscopique (déterminé à l'aide des variables d'état T, P, V) correspond une et une seule valeur de l'énergie interne. (Attention, la réciproque n'est pas vraie !).
- ✓ L'énergie interne est une grandeur extensive.
- ✓ Enoncé du Premier principe :

A tout système est associée une fonction d'état U appelé énergie interne. Au cours d'une transformation quelconque, la variation de U est égale à l'énergie reçue par le système

I. Le premier principe

I.2. Système isolé

- Pas de disparition, ni de création d'énergie
 - Pas d'échange de matière
- $$\left. \vphantom{\begin{matrix} \bullet \\ \bullet \end{matrix}} \right\} E = \text{cste}$$

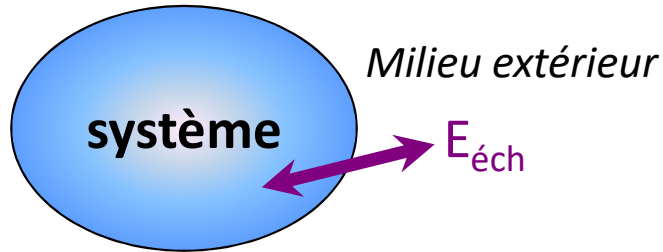
\Rightarrow L'énergie totale d'un système isolé se conserve

$$\Delta U_{\text{isolé}} = 0$$

I. Le premier principe

I.3. Système fermé

- Pas d'échange de matière



- $E_{éch}$: énergie échangée entre le milieu extérieur et le système entre les instants t_1 et t_2

- Variation totale d'énergie : $\Delta E = \Delta U + \Delta E_c^{macro} + \Delta E_p^{ext} = E_{éch}$

Si on peut négliger ΔE_c^{macro} et ΔE_p^{ext} devant ΔU : $\Delta U = E_{échangée}$

- De manière générale, les échanges d'énergie peuvent prendre deux formes :

- ✓ W : travail échangé entre le milieu extérieur et le système (en J)

convention :

$W > 0$ si le syst. reçoit du travail au milieu ext.

$W < 0$ si le syst. cède du travail au milieu ext.

- ✓ Q : chaleur échangée entre le milieu extérieur et le système (en J)

convention :

$Q > 0$ si le syst. reçoit de la chaleur au milieu ext.

$Q < 0$ si le syst. cède de la chaleur au milieu ext.

⇒ Premier principe appliqué entre un état initial ① et l'état final ② : $\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$

I. Le premier principe

I.4. Remarques

✓ **U est une fonction d'état**, par conséquent, **sa variation ΔU entre deux états ne dépend que de l'état initial et de l'état final** (qui doivent être des états d'équilibre thermodynamique interne), de sorte qu'on n'a pas à connaître le détail de ce qui s'est passé pendant la transformation pour faire le calcul.

✓ Pour une transformation infinitésimale, on aura alors : $dU = \delta W + \delta Q$

➤ U étant une fonction d'état, il en résulte que dU est une *différentielle totale* : si l'énergie interne $U(x, y, z, \dots)$ est exprimée en fonction des paramètres x, y, z, \dots définissant l'état du système, on pourra écrire :

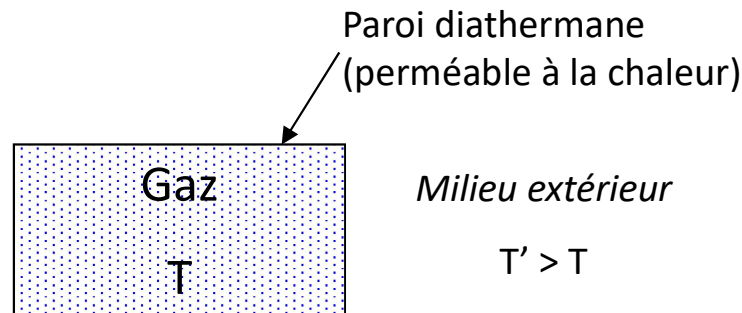
$$dU = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy + \frac{\partial U}{\partial z} dz + \dots$$

➤ δQ et δW ne sont pas des différentielles totales \Rightarrow ils dépendent de la façon dont s'effectue la transformation.

➤ **Attention** : $\Delta W = W_2 - W_1$ ou $\Delta Q = Q_2 - Q_1$ n'ont aucun sens ! W et Q sont déjà des échanges d'énergie entre les états ① et ② donc W_1 ou W_2 n'existent pas.

II. Transfert thermique : la chaleur Q

- ✓ le transfert thermique est un transfert d'énergie lié aux interactions microscopiques qui conduit à une modification de l'agitation désordonnée des particules.
- ✓ Exemple :



T augmente : le gaz reçoit de l'énergie de l'extérieur qui se traduit par une augmentation de l'agitation des particules.

- ✓ **Cas général : le transfert thermique ne dépend pas que de la température**

$$\delta Q = dU - \delta W$$

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

$$\delta Q = C_p dT + k dP$$

Q en joule

C_v : capacité thermique à volume constant (en J/K)

C_p : capacité thermique à pression constante (en J/K)

II. Transfert thermique : la chaleur Q

✓ Cas particulier : à volume constant

$$dV = 0 \Rightarrow \delta Q_V = C_V dT = n C_{V,m} dT = m c_V dT$$

Capacité thermique à
volume cst (J/K)

Capacité thermique molaire à
volume constant (J/K/mol)

Capacité thermique massique à
volume constant (J/K/kg)

✓ Cas particulier : à pression constante

$$dP = 0 \Rightarrow \delta Q_P = C_P dT = n C_{P,m} dT = m c_P dT$$

Capacité thermique à
pression cste (J/K)

Capacité thermique molaire à
pression constante (J/K/mol)

Capacité thermique massique à
pression constante (J/K/kg)

✓ Cas particulier : à température constant : le changement d'état

$$dT = 0 \Rightarrow \delta Q_T = l dV = k dP$$

Chaleur latente (J/m³)

Chaleur latente (J/Pa)

Attention :

toutes ces cap. therm.
peuvent dépendre de T

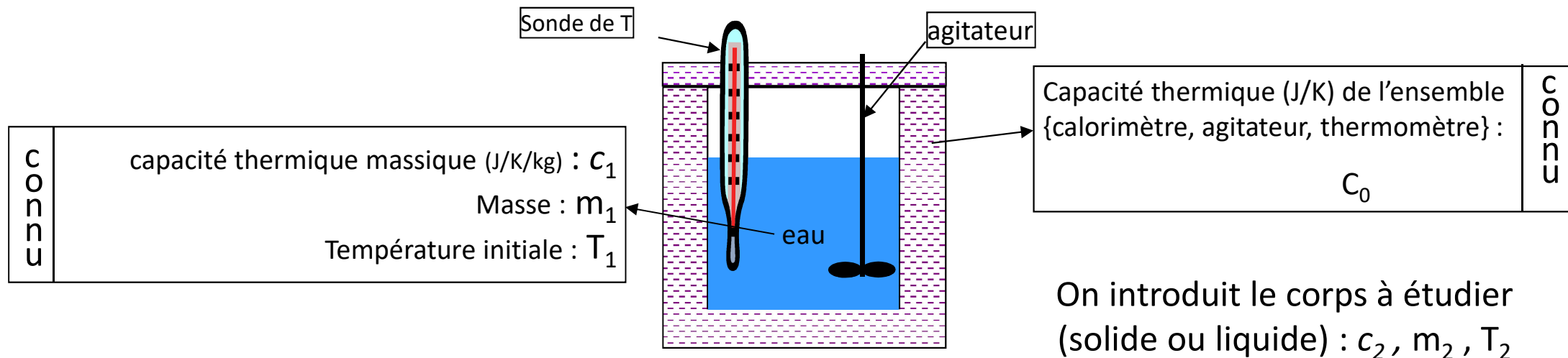
✓ Cas particulier : pour les phases condensées : solide ou liquide

Par opposition aux gaz, on pourra considérer les phases condensées comme incompressibles.

$$\Rightarrow dV \approx 0 \Rightarrow \delta Q = C_P dT \text{ or pour ces phases : } C_P \approx C_V = C \Rightarrow \delta Q_{sol, liq} = C dT$$

III. Calorimétrie – Méthode des mélanges

- La calorimétrie est la *mesure des transferts thermiques* (ou quantité de chaleur).
- Ces mesures calorimétriques s'effectue dans un calorimètre et elles sont fondées en général sur des bilans thermiques à pression constante : ce sont des **bilans enthalpiques**.
- Les techniques utilisées sont très diverses. Nous n'aborderons ici que **la méthode des mélanges**.
- **Principe d'un calorimètre** : Il s'agit d'une enceinte dans laquelle deux corps échange de l'énergie thermique. L'un constitue le système à étudier tandis que pour l'autre, les propriétés thermiques sont connues, ce qui permet de calculer le transfert thermique.
- **Méthode des mélanges** :



III. Calorimétrie – Méthode des mélanges

- Le **système {calorimètre, eau, corps à étudier}** est isolé (parois indéformables adiabatiques)
- Sachant que la pression reste constante (P_{atm}), le **bilan d'énergie** s'écrit :

$$\Delta H = Q_p = 0$$

$$\text{Or } Q_p = Q_{p(\text{calorimètre})} + Q_{p(\text{eau})} + Q_{p(\text{corps à étudier})}$$

- L'eau, le corps à étudier ou le calorimètre étant des solides ou liquides Q_p s'écrit : $Q_p = mc\Delta T$

$$\Rightarrow m_1 c_1 (T_f - T_1) + C_0 (T_f - T_1) + m_2 c_2 (T_f - T_2) = 0$$

\Rightarrow détermination de c_2

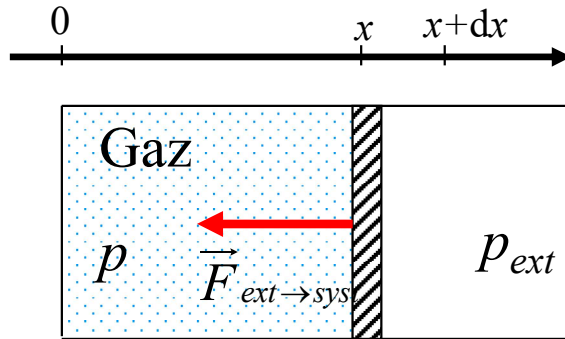
- Remarque :**

Si on ne connaît pas C_0 , on la détermine en remplaçant le corps à étudier par une masse connue d'eau

| | Solides | | | Liquide | |
|--------------|---------|--------|--------|---------|-------------|
| | Fer | Cuivre | Silice | Eau | Autres |
| c (J/kg/K) | 460 | 390 | 750 | 4180 | 1500 - 2500 |

IV. Travail des forces de pression

IV.1. Expression du travail élémentaire



Par définition, le travail est lié au déplacement d'une force. Toutes les parois du piston étant indéformables, le système {gaz} ne peut recevoir comme travail, que le travail de la force appliquée par le piston mobile sur le gaz : $\vec{F} = -p_{ext}S\vec{e}_x$ où S est la surface mobile.

Lors d'un déplacement élémentaire $\vec{dl} = dx\vec{e}_x$ de la paroi, le gaz reçoit le travail élémentaire : $\delta W = \vec{F} \cdot \vec{dl} = -p_{ext}Sdx$

En notant dV le volume élémentaire balayé par la paroi lors de son déplacement (c'est-à-dire que le gaz passe d'un volume V à $V + dV$) : $dV = S dx$

$$\Rightarrow \delta W = -p_{ext}dV$$

- Rmq :
- compression du gaz : $dV < 0 \Rightarrow \delta W > 0$: le système reçoit du travail.
 - détente du gaz : $dV > 0 \Rightarrow \delta W < 0$: le système cède du travail.

Cas d'une transformation quasi-statique :

La transformation est suffisamment lente pour qu'à chaque instant le gaz soit en équilibre mécanique avec l'extérieur $\Rightarrow p_{ext} = p \Rightarrow$

$$\delta W = -pdV$$

Valable uniquement pour une transformation quasi-statique

IV. Travail des forces de pression

IV.2. Evolution entre deux états

✓ Définition : $\delta W = -p_{ext} dV$

✓ Pour une transformation brutale :

lorsque la pression extérieure reste constante et que le système passe d'un volume V_1 à un volume V_2 :

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{ext} dV = -p_{ext} \int_{V_1}^{V_2} dV = -p_{ext} (V_2 - V_1)$$

✓ Pour une transformation quasi-statique : $p_{ext} = p$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$$

⇒ Nécessité de connaître l'équation d'état pour avoir le lien entre p et V et ainsi pouvoir calculer l'intégrale.

IV. Travail des forces de pression

IV.3. Représentation graphique – diagramme de Clapeyron

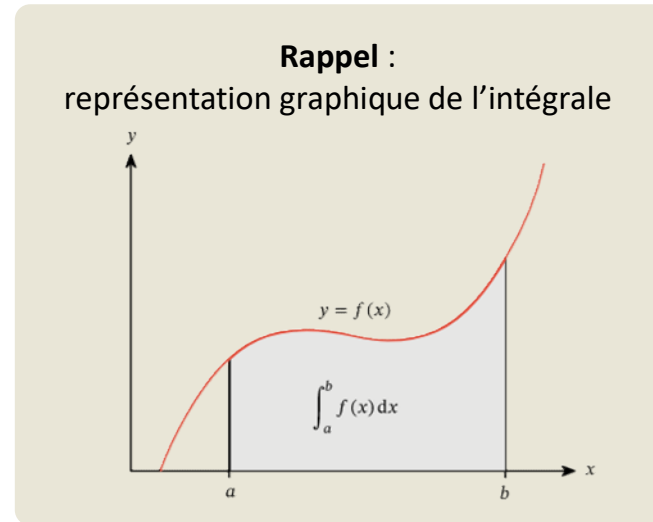
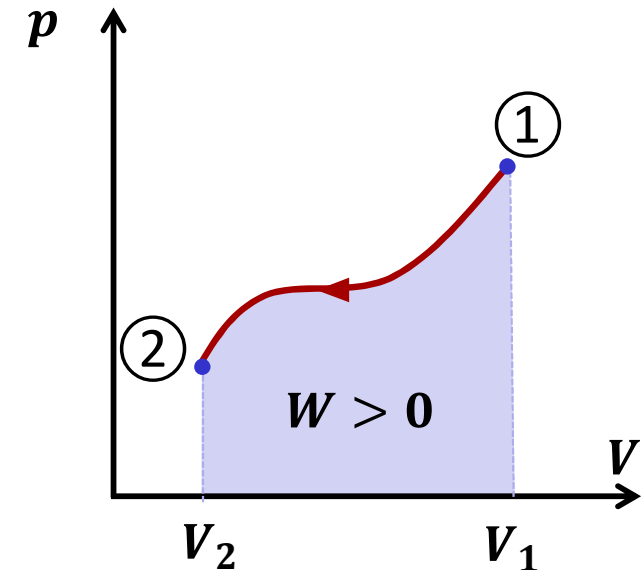
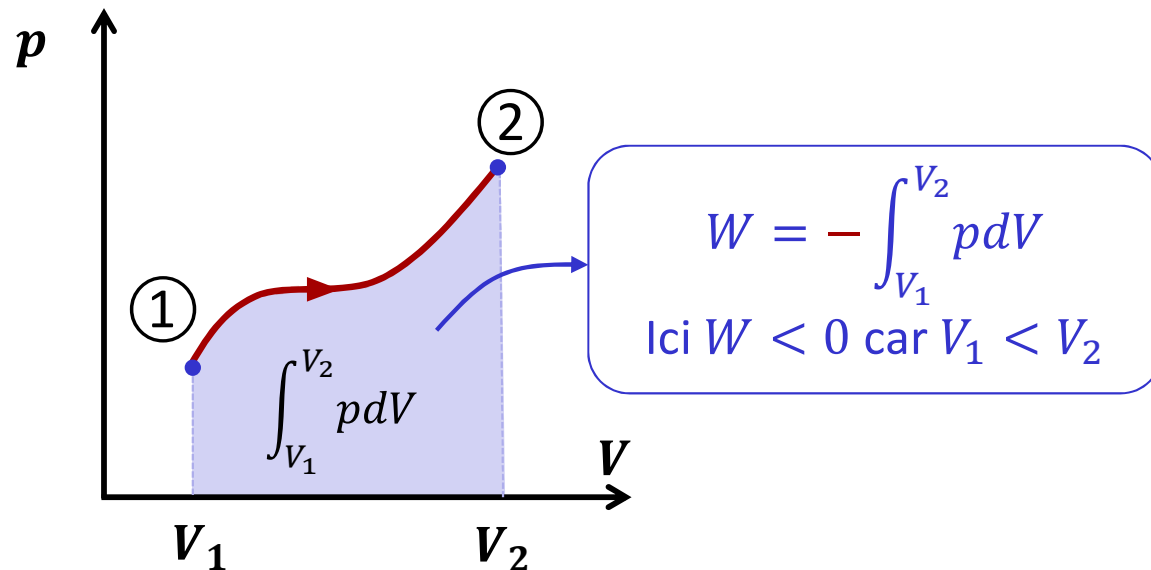


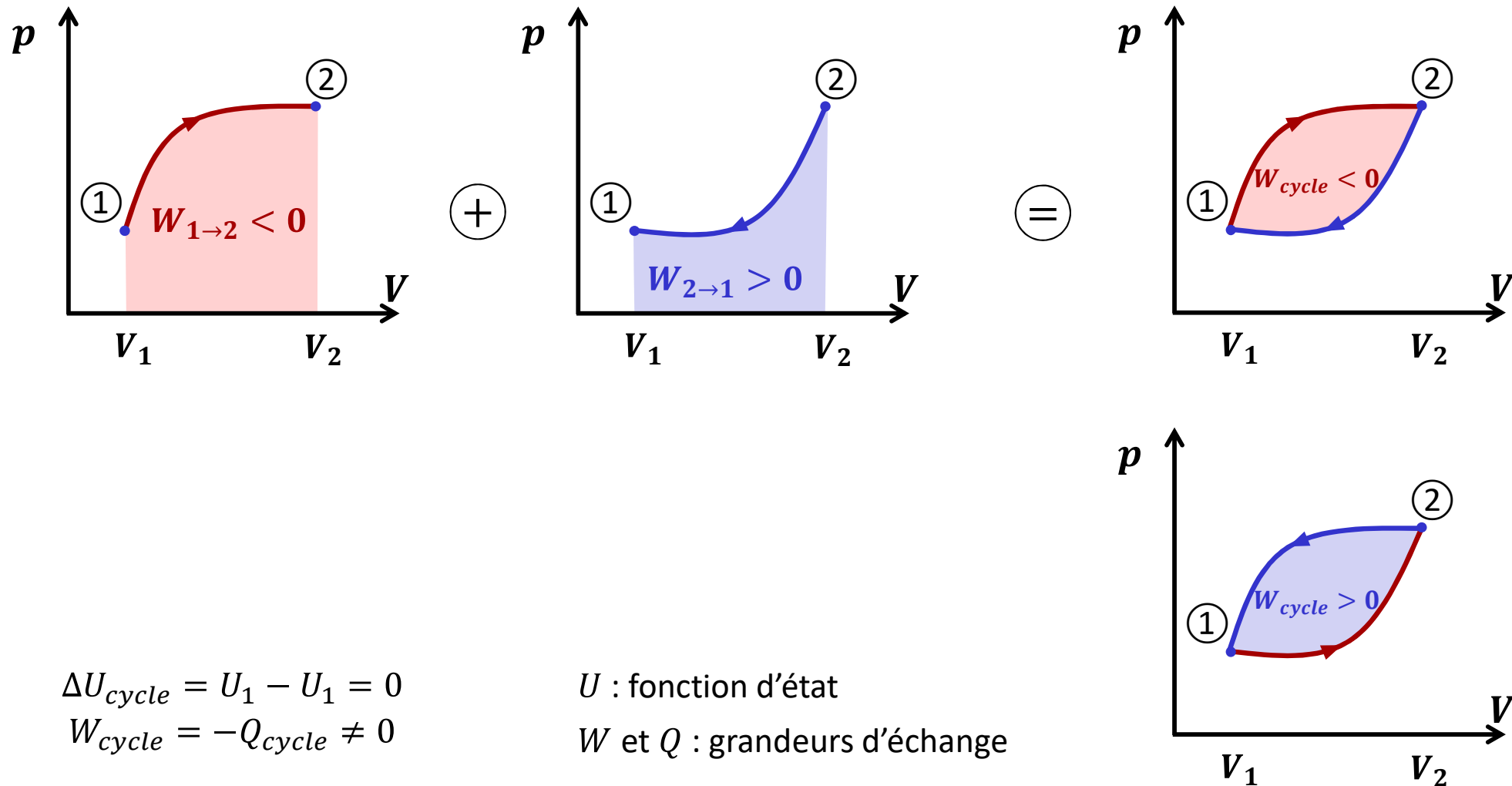
diagramme de Clapeyron : (V, P)



IV. Travail des forces de pression

IV.3. Représentation graphique – diagramme de Clapeyron

Transformation cyclique :



V. Une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie

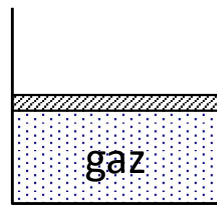
Transformation monobare

On appelle **monobare** une transformation qui s'effectue sous pression extérieure constante alors que pour une transformation **isobare**, c'est la pression du système qui est constante.

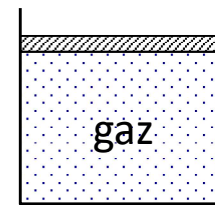
De très nombreuses évolutions thermodynamiques ont lieu au contact de l'atmosphère qui maintient une pression extérieure P_{ext} constante. Etat initial et état final étant des états d'équilibre, l'équilibre mécanique impose que la pression initiale comme la pression finale sont égales à P_{ext}

- Exemple :

État initial ① :
 $(P_1=P_{ext}, V_1, T_1)$



On chauffe
le système



État initial ② :
 $(P_2=P_{ext}, V_2, T_2)$

- Travail : $W = W_{1 \rightarrow 2} = - \int P_{ext} dV = -P_{ext}(V_2 - V_1) = -P_{ext}V_2 + P_{ext}V_1 = P_1V_1 - P_2V_2$
- Chaleur : $Q = Q_P = Q_{1 \rightarrow 2} = \int C_P dT$

L'indice P de Q_P rappelle juste le caractère monobare de la transformation pour les résultats obtenus ici

V. Une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie

La transformation monobare

- Energie interne : $\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q = P_1V_1 - P_2V_2 + Q_P$
 $\Rightarrow Q_P = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$

La chaleur échangée Q apparaît comme la variation d'une nouvelle fonction H appelée enthalpie et définie par :

$$H = U + PV$$

Au cours d'une transformation **monobare** entre deux états d'équilibre, le transfert thermique algébriquement reçu par un système fermé est égal à la variation d'enthalpie du système : $\Delta H = H_2 - H_1 = Q_P$

L'indice P de Q_P rappelle juste le caractère monobare de la transformation pour les résultats obtenus ici

Par construction, **l'enthalpie H est une fonction d'état.**

- Parallèle avec la transformation Isochore : $V = cste \Rightarrow dV = 0$
 $\Rightarrow \delta W = 0 \Rightarrow W = 0$ Premier principe $\Rightarrow dU = \delta Q_V$

Au cours d'une transformation **isochore** entre deux états d'équilibre, le transfert thermique algébriquement reçu par un système fermé est égal à la variation d'énergie interne du système : $\Delta U = U_2 - U_1 = Q_V$

L'indice V de Q_V rappelle juste le caractère isochore de la transformation pour les résultats obtenus ici

VI. Applications au gaz parfait

VI.1. lois de joule

- Gaz parfait : Il n'y pas d'interaction entre les molécules du gaz parfait,
⇒ l'énergie interne est donc directement l'énergie cinétique des molécules du gaz parfait
⇒ la théorie cinétique des gaz (cf chap. 5) montre alors que :

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température : $dU_{g.p.} = nC_{V,mol}dT$

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température : $dH_{g.p.} = nC_{P,mol}dT$

Ces deux relations sont valables pour tout gaz parfait quelque soit la transformation

VI. Applications au gaz parfait

VI.2. Relation de Mayer

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + d(PV)$$

Pour un gaz parfait, on obtient :

$$n C_{P,mol} dT = n C_{V,mol} dT + d(PV)$$

$$\text{Or } PV = nRT \Rightarrow d(PV) = nRdT$$

$$\text{D'où } n(C_{P,mol} - C_{V,mol})dT = nRdT$$

$$\text{Pour un gaz parfait : } R = C_{P,mol} - C_{V,mol}$$

- Remarques :

$$C_{P,mol} > C_{V,mol}$$

$$\text{On introduit } \gamma = \frac{C_P}{C_V} > 1$$

| | $C_{V,mol}$ | $C_{P,mol}$ | γ |
|--------------------|----------------|----------------|---------------|
| g. p. monoatomique | $\frac{3}{2}R$ | $\frac{5}{2}R$ | $\frac{5}{3}$ |
| g. p. diatomique | $\frac{5}{2}R$ | $\frac{7}{2}R$ | $\frac{7}{5}$ |

VI. Applications au gaz parfait

VI.3. Transformation adiabatique réversible d'un g.p. – Formule de Laplace

- Adiabatique : $Q = 0 \Rightarrow dU = \delta W$
- Gaz parfait : $dU = nC_{V,mol}dT$
- Réversible : $\delta W = -pdV$

$$dU = \delta W_{rev} \Rightarrow nC_{V,mol}dT + pdV = 0$$

$$nC_{V,mol} \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV = 0$$

$$nC_{V,mol} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = 0$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{C_{P,mol} - C_{V,mol}}{C_{V,mol}} \frac{dV}{V} = 0$$

$$\text{Or } pV = nRT \Rightarrow \ln(p) + \ln(V) = \ln(nRT) \Rightarrow \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

$$\text{On obtient donc : } \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \text{ soit par intégration : } \ln(PV^\gamma) = cste$$

$$PV^\gamma = cste$$

Formule de Laplace valable pour la transformation
adiabatique ET réversible d'un gaz parfait

Chapitre 4 – Premier principe de la thermodynamique

| | | Transformation élémentaire | Transformation entre les états ① et ② |
|------------------|----------------|---|--|
| Premier principe | | $dU = \delta W + \delta Q$ | $\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1 = W + Q$ |
| Travail | | $\delta W = -p_{ext}dV$ Si quasistatique : $\delta W = -pdV$ | $W = \int_1^2 \delta W = - \int_1^2 p_{ext} dV$ Si quasistatique : $W = - \int_1^2 p dV$ |
| Chaleur | Gaz | $\delta Q = nC_{V,mol}dT + l dV$ (à utiliser pour V=cste) $\delta Q = nC_{P,mol}dT + k dP$ (à utiliser pour P=cste) $\delta Q = dU - \delta W$ (à utiliser pour les autres cas) | $V = cste \Rightarrow Q = \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 nC_{V,mol}dT$ $P = cste \Rightarrow Q = \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 nC_{P,mol}dT$ Cas général : $Q = \Delta U - W$ |
| | Liquide Solide | $\delta Q = mC_{ma}dT$ | $Q = \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 mC_{ma}dT$ |
| | Chgt d'état | | $Q = \pm mL$ |

| | | |
|-------------|--------------------------------|-----------------------------|
| Gaz Parfait | Quelque soit la transformation | $PV = nRT$ |
| | | $dU = nC_{V,mol}dT$ |
| | | $dH = nC_{P,mol}dT$ |
| | | $R = C_{P,mol} - C_{V,mol}$ |
| | Adiabatique ET réversible | $PV^\gamma = cste$ |
| | monoatomique | $C_{V,mol} = \frac{3}{2}R$ |
| | diatomique | $C_{V,mol} = \frac{5}{2}R$ |