

Premier principe de la thermodynamique

« A theory is the more impressive the greater the simplicity of its premises, the more different kinds of things it relates, and the more extended its area of applicability. Therefore the deep impression that classical thermodynamics made upon me. It is the only physical theory of universal content which I am convinced will never be overthrown, within the framework of applicability of its basic concepts. »

Albert EINSTEIN, *Autobiographical notes*, 1949

Sommaire

I Énoncé du premier principe	3
I/A Énoncé général	3
I/B Première loi de JOULE	3
I/C Cas particuliers	4
I/D Premier principe entre deux états voisins	5
II Transformation monobare et enthalpie d'un système	7
II/A Enthalpie et premier principe enthalpique	7
II/B Seconde loi de JOULE	7
II/C Capacités thermiques	8

Capacités exigibles

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan énergétique faisant intervenir travail et transfert thermique. <input type="checkbox"/> Distinguer le statut de la variation de l'énergie interne du statut des termes d'échange. <input type="checkbox"/> Calculer le transfert thermique sur un chemin donné connaissant le travail et la variation de l'énergie interne. <input type="checkbox"/> Utiliser le premier principe de la thermodynamique entre deux états voisins. <input type="checkbox"/> Exploiter l'extensivité de l'énergie interne. <input type="checkbox"/> Citer l'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide. | <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Exprimer le premier principe sous forme de bilan d'enthalpie dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et dans l'état final. <input type="checkbox"/> Exprimer l'enthalpie $H_m(T)$ du gaz parfait à partir de l'énergie interne. <input type="checkbox"/> Justifier que l'enthalpie H_m d'une phase condensée peu compressible et peu dilatable peut être considérée comme une fonction de l'unique variable T. <input type="checkbox"/> Exploiter l'extensivité de l'enthalpie et réaliser des bilans énergétiques en prenant en compte des transitions de phases. |
|--|--|

L'essentiel

Définitions

- ☐ Enthalpie 7
- ☐ Capacité thermique à P constante 8
- ☐ Coefficient adiabatique 9
- ☐ Calorimètre 10

Propriétés

- ☐ Premier principe de la thermo. 3
- ☐ Premier principe élémentaire 5
- ☐ Premier principe enthalpique 7
- ☐ Relation de MAYER 9
- ☐ Capacités thermiques phase cond. 9
- ☐ Première loi de JOULE 3
- ☐ Seconde loi de JOULE 7

Démonstrations

- ☐ Premier principe enthalpique 7
- ☐ Relation de MAYER 9
- ☐ Expressions de $C_V^{G.P.}$ et $C_P^{G.P.}$ 9
- ☐ Seconde loi de JOULE 8

Interprétations

- ☐ Notation Δ ou pas 6

Implications

- ☐ Valeurs de $C_P^{G.P.}$ et $\gamma^{G.P.}$ 9

Applications

- ☐ Détente de JOULE-GAY LUSSAC 5
- ☐ Premier principe élémentaire 6
- ☐ Calorimétrie 10

Points importants

- ☐ Calcul de transferts thermiques 4
- ☐ Utilisation des capacités thermiques 8
- ☐ Expressions de $C_V^{G.P.}$ et $C_P^{G.P.}$ 9

Erreurs communes

- ☐ Conditions 1^{er} ppe. enthalpique 7

I Énoncé du premier principe

I/A Énoncé général

Rappel 3.1 : Énergie totale d'un système

L'énergie d'un système thermodynamique a deux composantes :

◇ **Macroscopique** : c'est l'énergie mécanique $\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_p$;

◇ **Microscopique** : c'est l'énergie interne $U = e_c + e_p$.

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_m + U$$

Ce sont des **grandeurs d'état extensives et additives**.

La variation d'énergie d'un système peut alors se mettre sous la forme

$$\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{échangée}}$$

c'est-à-dire que toute variation d'énergie ne provient que d'un échange avec l'extérieur. On rappelle que dans ce cas, $\mathcal{E}_{\text{échangée}}$ est l'énergie **reçue** par le système étudié. Nous obtenons alors le premier principe de la thermodynamique :

♥ Propriété 3.1 : Premier principe de la thermodynamique

Un système thermodynamique **fermé** ne peut céder ou recevoir de l'énergie que de deux manières :

◇ *via* des interactions **macroscopique** sous forme de travail, noté W ;

◇ *via* des interactions **microscopiques** sous forme de transfert thermique, noté Q .

\underline{W} et \underline{Q} ne sont **pas** des grandeurs d'état mais **dépendent du chemin suivi**. Ainsi, la conservation de l'énergie impose :

Général

$$\Delta \mathcal{E} = W + Q$$

Repos macroscopique

$$\Delta U = W + Q$$

On se placera la plupart du temps dans un état de repos macroscopique : $\Delta \mathcal{E}_c = \Delta \mathcal{E}_p = 0$.

I/B Première loi de JOULE

♥ Loi 3.1 : Première loi de JOULE

Énoncé

Les gaz parfaits et les phases condensées vérifient la première loi de JOULE : leur **variation d'énergie interne molaire** ou massique ne dépend que de la température :

$$U_m = U_m(T)$$

Conséquence

$$dU = C_V dT \Leftrightarrow \Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT$$

$$C_{V,m} = \text{cte} \Rightarrow \Delta U = C_V \Delta T$$



Rappel 3.2 : $U_m^{\text{G.P.}}$ et U_m^{cond}

On avait déjà établi pour le **gaz parfait** et les **phases condensées** :

$$U_m^{\text{G.P.}} = \frac{D}{2} nRT \quad \text{et} \quad U_m^{\text{cond}} = U_m(T)$$



Application 3.1 : Cycle de LENOIR

On reprend le cycle établi dans le chapitre précédent, constitué d'une isochore AB, d'une isotherme BC puis d'une isobare CA.

- 4 Calculer les transferts thermiques associés aux transformations AB, BC et CA, puis sur le cycle. Commenter le résultat.

- 4 ◇ On calcule les ΔU :

$$\Delta U_{AB} = C_V \Delta T = \frac{5}{2} nR(T_B - T_A) = 7,0 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_{BC} = \frac{5}{2} nR(T_C - T_B) = 0$$

$$\Delta U_{CA} = \frac{5}{2} nR(T_A - T_C) = -7,0 \text{ kJ}$$

- ◇ D'où les transferts thermiques :

$$Q_{AB} = \Delta U_{AB} - W_{AB} = 7,0 \text{ kJ}$$

$$Q_{BC} = \Delta U_{BC} - W_{BC} = 3,88 \text{ kJ}$$

$$Q_{CA} = \Delta U_{CA} - W_{CA} = -9,8 \text{ kJ}$$

Ainsi,

$$Q_{\text{cycle}} = +1,08 \text{ kJ}$$

Le fluide reçoit un transfert thermique positif, et un travail négatif ; autrement dit il convertit un transfert thermique en travail mécanique : c'est un moteur.

♥ Important 3.1 : Calcul de transferts thermiques

Pour un gaz parfait ou une phase condensée incompressible et indilatable, on connaît les expressions de ΔU et ΔW_p : on détermine donc Q par premier principe : $Q = \Delta U - Q$.

TABLEAU 3.1 – Expressions de U , W_p et Q pour un gaz parfait

Transformation	Énergie interne	Travail pression	Transfert thermique
Isotherme	$\Delta U = 0$	$W = -nRT_0 \ln \frac{V_f}{V_i}$	$Q = nRT_0 \ln \frac{V_f}{V_i}$
Isochore	$\Delta U = C_v(T_f - T_i)$	$W = 0$	$Q = C_v(T_f - T_i)$
Monobare	$\Delta U = C_v(T_f - T_i)$	$W = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i)$	$Q = (C_v - nR)(T_f - T_i)$

I/C Cas particuliers

I/C) 1 Thermostat

On peut alors justifier qu'un thermostat est un système de capacité thermique infinie.



Application 3.2 : Thermostat

On jette un bloc de fer de température élevée dans un lac de température faible. Le système {bloc+lac} est isolé, et les deux phases sont incompressibles et indilatables. Montrer que la température du lac reste constante.

$$\begin{aligned}\Delta U &= 0 \Leftrightarrow \Delta U_{\text{lac}} = -\Delta U_{\text{bloc}} \\ \Leftrightarrow |m_{\text{lac}} c_{\text{lac}} \Delta T_{\text{lac}}| &= |m_{\text{bloc}} c_{\text{bloc}} \Delta T_{\text{bloc}}| \\ \Leftrightarrow |\Delta T_{\text{lac}}| &= \frac{m_{\text{bloc}} c_{\text{bloc}}}{m_{\text{lac}} c_{\text{lac}}} |\Delta T_{\text{bloc}}| \\ \text{Or } m_{\text{lac}} &\gg m_{\text{bloc}} \text{ et } c_{\text{lac}} \approx 10 c_{\text{bloc}} \\ \Rightarrow |\Delta T_{\text{lac}}| &\approx 0\end{aligned}$$

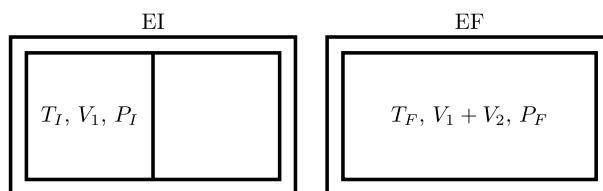
I/C) 2

Détente de JOULE-GAY LUSSAC et systèmes isolés



♥ Application 3.3 : Détente de JOULE-GAY LUSSAC

Soit un gaz contenu dans un volume V_1 séparé par une paroi d'un volume V_2 vide. Le volume $V_1 + V_2$ est adiabatique et indéformable. À $t = 0$ s on retire la paroi et on attend l'équilibre. Montrer que la variation est iso-énergétique, et en déduire la température finale du gaz.



Soit $\Sigma = \{\text{gaz} + \text{vide}\}$. D'après l'énoncé, $Q = 0$ car calorifugé, et $W_p = 0$ car indéformable ($dV = 0$). Ainsi,

$$\Delta U = 0 = \Delta U^{\text{G.P.}} \Leftrightarrow C_v \Delta T^{\text{G.P.}} = 0$$



Implication 3.1 : Cas du système isolé

Par définition, un système isolé n'échange pas d'énergie avec l'extérieur. On a donc forcément

$$\Delta U = 0$$

I/D

Premier principe entre deux états voisins

Définition 3.1 : États voisins

Deux états sont voisins si leurs variables d'état ont des **valeurs très proches** :

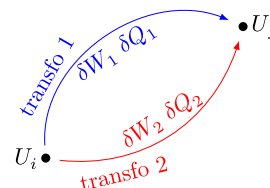
$$|T_f - T_i| \ll T_i \quad |P_f - P_i| \ll P_i \quad \dots$$

on parle alors de **transformation élémentaire**.

♥ Propriété 3.2 : 1^{er} ppe. élémentaire

Pour deux états voisins, le premier principe s'exprime avec des variations infinitésimales :

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





♥ Interprétation 3.1 : Notation Δ ou pas

Grandeur d'état

Pour une **grandeur d'état**, on peut parler de sa **variation**, dénotée par un Δ :

$$\Delta U = U_f - U_i$$

Si la variation est **faible**, on la note par une **différentielle** :

$$dU = C_V dT$$

Échange d'énergie

Les **échanges** n'étant pas des **grandeurs d'état**¹, on n'utilise **pas** la notation Δ :

$$W = - \int P_{\text{ext}} dV$$

Si le chemin est **court**, on note l'échange par un δ :

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV$$

TABEAU 3.2 – Notation de différence selon la grandeur physique

Différence	Grandeur	Grandeur d'état	Échanges entre états
Petite		dU	$\delta W, \delta Q$
Grande		ΔU	W, Q

♥ Application 3.4 : Premier principe élémentaire

On considère une casserole remplie d'un volume $V = 2 \text{ L}$ d'eau liquide posée sur une plaque électrique. On néglige les échanges thermiques avec l'air environnant, et on considère que la puissance \mathcal{P} des échanges thermiques entre le système {eau + casserole} et la plaque est constante et vaut 500 W .

Initialement la température de l'eau est $T_0 = 293 \text{ K}$. On allume la plaque à l'instant $t > 0$. On négligera la capacité thermique de la casserole et on donne la capacité thermique massique de l'eau liquide $c = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

- 1 En considérant une transformation élémentaire entre les instants t et $t + dt$, déterminer l'équation différentielle vérifiée par la température T de l'eau pour $t > 0$.
- 2 En déduire l'instant t_1 pour lequel l'eau commence à bouillir.

1
$$dU = \underbrace{\delta W}_{=0} + \delta Q \quad \text{et} \quad dU = mc dT$$

Or

$$\delta Q = \mathcal{P} dt \quad \text{donc}$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\mathcal{P}}{\rho V c}$$

2
$$T - T_0 = \frac{\mathcal{P}}{\rho V c} t \Leftrightarrow t_b = (T_b - T_0) \frac{\rho V c}{\mathcal{P}} \Rightarrow t_b = 1340 \text{ s} = 22 \text{ min}$$

1. On ne peut pas définir le « travail d'un état ».

II Transformation monobare et enthalpie d'un système

Beaucoup de transformations thermodynamiques ont lieu au contact de l'air donc sous une **pression extérieure P_{ext} constante**. Nous allons voir une version du premier principe pour ces transformations.

II/A Enthalpie et premier principe enthalpique

♥ Définition 3.2 : Enthalpie

L'enthalpie d'un système d'énergie interne U , de pression P et de volume V est définie par

$$H = U + PV$$

◇ énergie

◇ grandeur d'état

◇ grandeur extensive

On définit donc ses versions molaires et massique : $H_m = H/n$ et $h = H/m$.

♥ Propriété 3.3 : 1^{er} ppe. enthalpique

Pour une transformation **monobare** pour laquelle il y a **équilibre mécanique dans l'état initial et final** ($P_i = P_f = P_{\text{ext}}$), le premier principe se réécrit :

$$\Delta H = W_u + Q \quad \text{ou} \quad \Delta H = Q$$

♥ Démonstration 3.1 : 1^{er} ppe. H

$$\begin{aligned} \Delta U &= W_p + W_u + Q \\ W_p &= -P_0(V_f - V_i) \\ \Rightarrow W_p &= -P_f V_f + P_i V_i \\ \Leftrightarrow \Delta U &= -\Delta(PV) + W_u + Q \\ \Leftrightarrow \Delta H &= W_u + Q \end{aligned}$$

On combine
 $\left. \begin{array}{l} P_{\text{ext}} = P_0 \\ P_i = P_f = P_0 \\ W_p = -\Delta PV \end{array} \right\}$

♥ Attention 3.1 : Conditions d'application du premier principe enthalpique

L'hypothèse d'équilibre mécanique dans l'état initial et final ($P_i = P_f = P_{\text{ext}}$) est **essentielle** pour que le premier principe prenne cette forme ! Par exemple, dans le cas de la seringue compressée brutalement par la force \vec{F} , la pression initiale du système n'est pas égale à la pression extérieure, qui tiendrait compte de la force \vec{F} .

II/B Seconde loi de JOULE

♥ Loi 3.2 : Seconde loi de JOULE

Les gaz parfaits et les phases condensées vérifient la seconde loi de JOULE : leur **variation d'enthalpie massique** ou molaire ne dépend **que de la température**.

Général

$$h = h(T)$$

Gaz parfait

$$H_m = \frac{D+2}{2} RT$$

♥ Preuve 3.1 : Seconde loi de JOULE

Gaz parfait

$$U = \frac{D}{2}nRT \quad \text{et} \quad PV = nRT$$

$$\Leftrightarrow H = \frac{D+2}{2}nRT$$

■

Phase condensée

$$\Delta h = \Delta u(T) + \Delta(Pv) = \Delta u(T) + \underbrace{v\Delta P}_{\Delta v=0}$$

$$\text{Or} \quad \frac{v\Delta P}{\Delta u} \ll 1 \Rightarrow \Delta H \approx \Delta U(T)$$

■

Exemple 3.1 : Enthalpie de l'eau

On a $\frac{\Delta U}{m} = c\Delta T$ avec $\begin{cases} c = 4180 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1} \\ \Delta T = 100 \text{ K} \end{cases} \Rightarrow \underline{\Delta u = 4,18 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}}$

Et $\frac{PV}{m} = \frac{P}{\rho}$ avec $\begin{cases} \Delta P = 10^5 \text{ Pa} \\ \rho = 1,0 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \end{cases} \Rightarrow \underline{v\Delta P = 1 \times 10^2 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}}$

Soit en effet $\Delta u^{\text{cond}} \gg \Delta(Pv)^{\text{cond}}$.

II/C Capacités thermiques

II/C) 1 Définition

♥ Définition 3.3 : Capacité thermique à P constante

On appelle **capacité thermique à volume constant** d'un système fermé la grandeur **extensive** :

$$C_P = \frac{\partial H}{\partial T}$$

C'est donc la dérivée de l'enthalpie par rapport à la température, **tous les autres paramètres étant constants**.

On définit alors également les capacités thermiques **massique** et **molaire** (intensives) à pression constante :

$$c_V = \frac{C_V}{m} \quad \text{et} \quad C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$$

Interprétation 3.2 : Capacité thermique à P constante

Physiquement, il s'agit de l'énergie qu'il faut fournir au système (à pression et quantité de matière constants) pour augmenter sa température de 1 K.

♥ Important 3.2 : Utilisation des capacités thermiques

Comme pour la première loi de JOULE, ΔH s'exprime en fonction de C_P grâce à la seconde loi de JOULE :

$$dH = C_P dT \Leftrightarrow \Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_P dT$$

$$\Leftrightarrow \Delta H = C_P \Delta T$$

II/C) 2 Gaz parfait

♥ Définition 3.4 : Coefficient adiabatique

On appelle **coefficient adiabatique** ou **coefficient de LAPLACE** d'un fluide la grandeur rapport

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

♥ Propriété 3.4 : Relation de MAYER

Les capacités thermiques d'un gaz parfait sont reliées entre elle par la relation de MAYER, telle que

$$C_P = C_V + nR$$

♥ Démonstration 3.2 : Rela° MAYER

$$H = U + nRT \Rightarrow \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR \quad \blacksquare$$

♥ Implication 3.2 : Valeurs de $C_P^{\text{G.P.}}$ et $\gamma^{\text{G.P.}}$

Monoatomique

$$C_V = \frac{3}{2}nR \Rightarrow C_P = \frac{5}{2}nR \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{5}{3}$$

Diatomique

$$C_V = \frac{5}{2}nR \Rightarrow C_P = \frac{7}{2}nR \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{7}{5}$$

♥ Important 3.3 : $C_V^{\text{G.P.}}$ et $C_P^{\text{G.P.}}$

Les capacités thermiques d'un gaz parfait s'expriment en fonction de γ , tel que

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$

♥ Démonstration 3.3 : $C_V^{\text{G.P.}}$ et $C_P^{\text{G.P.}}$

$$\begin{aligned} C_P &= C_V + nR \quad \text{et} \quad C_P = \gamma C_V \\ &\Leftrightarrow C_V(\gamma - 1) = nR \\ &\Leftrightarrow \begin{cases} C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \\ C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \end{cases} \end{aligned}$$

II/C) 3 Phases condensées

♥ Propriété 3.5 : Capacités thermiques phase condensée

On a démontré que l'enthalpie d'une phase condensée était similaire à son énergie interne, on a donc automatiquement

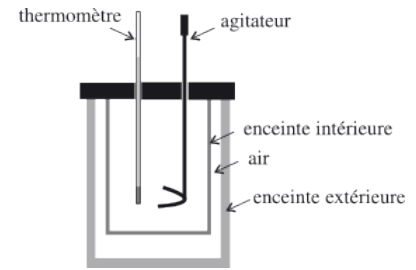
$$C_P \approx C_V = C = \text{cte}$$

♥ Définition 3.5 : Calorimètre

Un calorimètre est un récipient composé en général d'une paroi extérieure et d'une cuve intérieure, fermé par un couvercle percé de petites ouvertures permettant d'introduire des appareils mécaniques.

- ◇ Sur une courte durée, on peut **négliger les échanges thermiques** avec l'extérieur ;
- ◇ Des ouvertures assurent une **transformation monobare** ;
- ◇ On exprime la capacité du calorimètre par sa **valeur en eau** m_0 :

$$C_{\text{calo}} = m_0 c_{\text{eau,liq}}$$



♥ Application 3.5 : Calorimétrie

Dans un calorimètre parfaitement isolé de masse en eau $m_0 = 24$ g, on place $m_1 = 150$ g d'eau à $T_1 = 298$ K. On ajoute $m_2 = 100$ g de cuivre à $T_2 = 353$ K, avec $c_{\text{Cu}} = 385 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$. On cherche la température d'équilibre T_f .

- 1 Exprimer ΔH_{eau} en fonction de m_1 , c_{eau} , T_1 et T_f .
- 2 Exprimer ΔH_{Cu} en fonction de m_2 , c_{Cu} , T_2 et T_f .
- 3 Exprimer ΔH_{calo} en fonction de m_0 , c_{eau} , T_1 et T_f .
- 4 Justifier que $\Delta H_{\text{tot}} = 0$.
- 5 En déduire T_f .

$$1 \quad \Delta H_{\text{eau}} = m_1 c_{\text{eau}} (T_f - T_1)$$

$$2 \quad \Delta H_{\text{Cu}} = m_2 c_{\text{Cu}} (T_f - T_2)$$

$$3 \quad \Delta H_{\text{calo}} = m_0 c_{\text{eau}} (T_f - T_1)$$

- 4 Calorimètre isolé donc $Q = 0$, et pas de variation de volume donc $W_p = 0$ et pas d'autres travaux donc $W_u = 0$:

$$\Delta H_{\text{tot}} = 0$$

$$5 \quad (m_1 + m_0) c_{\text{eau}} (T_f - T_1) + m_2 c_{\text{Cu}} (T_f - T_2) = 0$$

$$\Leftrightarrow T_f ((m_1 + m_0) c_{\text{eau}} + m_2 c_{\text{Cu}}) = T_1 (m_1 + m_0) c_{\text{eau}} + T_2 m_2 c_{\text{Cu}}$$

$$\Leftrightarrow T_f = \frac{(m_1 + m_0) c_{\text{eau}} T_1 + m_2 c_{\text{Cu}} T_2}{(m_1 + m_0) c_{\text{eau}} + m_2 c_{\text{Cu}}}$$

$$\text{A.N. : } T_f = 301 \text{ K}$$