

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 _____, noté _____ ;

◇ *via* des interactions **microscopiques** sous forme de _____, noté _____ .

_____ et _____ ne sont **pas** des grandeurs d'état mais **dépendent du chemin suivi**. Ainsi, la conservation de l'énergie impose :

Général

Repos macroscopique

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 :

Conséquence



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

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



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 :

$$\Delta U_{AB} =$$

$$\Delta U_{BC} =$$

$$\Delta U_{CA} =$$

◇ D'où les transferts thermiques :

$$Q_{AB} =$$

$$Q_{BC} =$$

$$Q_{CA} =$$

Ainsi,

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

♥ 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 : .

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

Transformation	Énergie interne	Travail pression	Transfert thermique
Isotherme			
Isochore			
Monobare			

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**

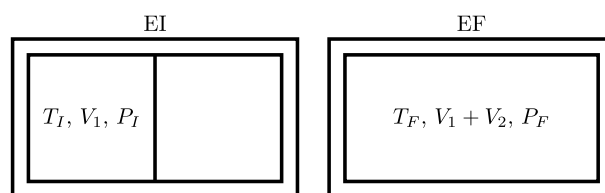
On jette un bloc de fer de température élevée dans un lac de température faible. Le système {bloc+lac} est isolé, et les deux phases sont incompressibles et indilatables. Montrer que la température du lac reste constante.

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.

**Implication 3.1 : Cas du système isolé**

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

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 :

$$U_i \bullet$$

$$\bullet U_f$$





♥ 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 :

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

Échange d'énergie

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

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

TABEAU 3.2 – Notation de différence selon la grandeur physique

	Grandeur	Grandeur d'état	Échanges entre états
Différence			
Petite			
Grande			

♥ 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 $dU =$ et $dU =$

Or $\delta Q =$ donc

2

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



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 :

ou

♥ Démonstration 3.1 : 1^{er} ppe. H



♥ 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

Gaz parfait

♥ Preuve 3.1 : Seconde loi de JOULE

Gaz parfait

Phase condensée

Exemple 3.1 : Enthalpie de l'eau

On a avec $\begin{cases} c = \\ \Delta T = \end{cases} \Rightarrow \underline{\Delta u =}$

Et avec $\begin{cases} \Delta P = \\ \rho = \end{cases} \Rightarrow \underline{v\Delta P =}$

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'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 :

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 :

II/C) 2 Gaz parfait

♥ Définition 3.4 : Coefficient adiabatique

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

♥ Propriété 3.4 : Relation de MAYER

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

♥ Démonstration 3.2 : Rela° MAYER

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

Monoatomique

Diatomique

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

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

et

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

II/C) 3 Phases condensées

♥ Propriété 3.5 : Capacités thermiques phase condensée

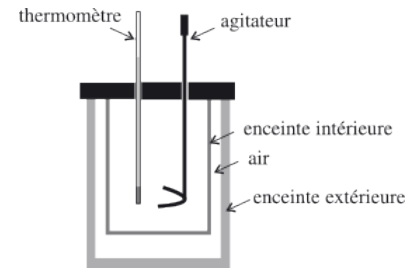
On a démontré que l'enthalpie d'une phase condensée était similaire à son énergie interne, on a donc automatiquement

♥ 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 $m_0 = 24 \text{ g}$, on place $m_1 = 150 \text{ g}$ d'eau à $T_1 = 298 \text{ K}$. On ajoute $m_2 = 100 \text{ g}$ de cuivre à $T_2 = 353 \text{ K}$, 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_1 , c_{eau} , T_1 et T_f .
- 4 Justifier que $\Delta H_{\text{tot}} = 0$.
- 5 En déduire T_f .

1

2

3

4

5