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 3 3 3 4 5 7 II/C Capacités thermiques **%** Capacités exigibles Définir un système fermé et établir pour ce Exprimer le premier principe sous forme de système un bilan énergétique faisant intervenir bilan d'enthalpie dans le cas d'une transformatravail et transfert thermique. tion monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et dans l'état final. Distinguer le statut de la variation de l'énergie interne du statut des termes d'échange. \bigcirc Exprimer l'enthalpie $H_m(T)$ du gaz parfait à partir de l'énergie interne. Calculer le transfert thermique sur un chemin donné connaissant le travail et la variation de \bigcirc Justifier que l'enthalpie H_m d'une phase l'énergie interne. condensée peu compressible et peu dilatable peut être considérée comme une fonction de Utiliser le premier principe de la thermodynal'unique variable T. mique entre deux états voisins. Exploiter l'extensivité de l'enthalpie et réaliser Exploiter l'extensivité de l'énergie interne. des bilans énergétiques en prenant en compte des transitions de phases. Citer l'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide.

	L'essentiel		
Définitions	♥ Interprétations		
	○ Notation Δ ou pas 6 ○ Implications		
Premier principe de la thermo 3 Premier principe élémentaire 5 Premier principe enthalpique			

I | Énoncé du premier principe

I/A Énoncé général

П

Rappel 3.1 : Énergie totale d'un système

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

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

 \Diamond Microscopique : c'est l'énergie interne $U = e_c + e_p$.

Ce sont des grandeurs d'état extensives et additives.

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

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

$$\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{\'echang\'ee}}$$

c'est-à-dire que tout variation d'énergie ne provient que d'un échange avec l'extérieur. On rappelle que dans ce cas, $E_{\text{\'e}chang\'e}$ 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 :

- \diamond via des interactions macroscopique sous forme de <u>travail</u>, noté W;
- \diamond 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 :

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

Repos macroscopique

$$\Delta U = W + Q$$

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



♥ Loi 3.1 : Première loi de Joule

Énoncé

Première loi de Joule

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

$$dU = C_V dT \Leftrightarrow \Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT$$
$$C_{V,m} = \text{cte} \Rightarrow \boxed{\Delta U = C_V \Delta T}$$



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

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

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



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.

$\boxed{4} \diamondsuit$ On calcule les ΔU :

$$\Delta U_{AB} = C_V \Delta T = \frac{5}{2} nR(T_B - T_A) = 7.0 \text{ kJ}$$

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

$$\Delta U_{CA} = \frac{5}{2} nR(T_A - T_C) = -7.0 \text{ kJ}$$

\diamondsuit 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 <u>positif</u>, et un travail <u>négatif</u>; autrement dit il convertit un transfert thermique en travail <u>mécanique</u>: c'est un <u>moteur</u>.



♥ 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	${f Transfert} \ {f thermique}$
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	$\Delta U = C_v(T_f - T_i)$	$W = -P_{\rm ext}(V_f - V_i)$	$Q = (C_v - nR)(T_f - T_i)$



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.

$$\Delta U = 0 \Leftrightarrow \Delta U_{\rm lac} = -\Delta U_{\rm bloc}$$

$$\Leftrightarrow |m_{\rm lac}c_{\rm lac}\Delta T_{\rm lac}| = |m_{\rm bloc}c_{\rm bloc}\Delta T_{\rm bloc}|$$

$$\Leftrightarrow |\Delta T_{\rm lac}| = \frac{m_{\rm bloc}c_{\rm bloc}}{m_{\rm lac}c_{\rm lac}}|\Delta T_{\rm bloc}|$$
Or $m_{\rm lac} \gg m_{\rm bloc}$ et $c_{\rm lac} \approx 10c_{\rm bloc}$

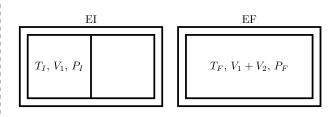
$$\Rightarrow |\Delta T_{\rm lac}| \approx 0$$

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 :

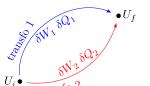
$$|T_f - T_i| \ll T_i \qquad |P_f - P_i| \ll P_i \qquad \dots$$

on parle alors de **transformation élémentaire**.



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









lacktriangle 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 :

$$W = -\int P_{\text{ext}} \, \mathrm{d}V$$

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

$$\delta W = -P_{\rm ext} \, \mathrm{d}V$$

Tableau 3.2 – Notation de différence selon la grandeur physique

Grandeur Différence	Grandeur d'état	Échanges entre états
Petite Grande	$\mathrm{d}U$ ΔU	$ \delta W, \delta Q \\ W, Q $



♥ Application 3.4 : Premier principe élémentaire

On considère une casserole remplie d'un volume $V=2\,\mathrm{L}$ 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 $T_0 = 293 \,\mathrm{K}$. 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 $c = 4,18 \,\mathrm{kJ \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}}$.

- [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.
- $\boxed{2}$ En déduire l'instant t_1 pour lequel l'eau commence à bouillir.

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

Or
$$\delta Q = \mathcal{P} dt$$
 donc $\frac{dT}{dt} = \frac{\mathcal{P}}{\rho V c}$

$$T - T_0 = \frac{\mathcal{P}}{\rho V c} t \Leftrightarrow \boxed{t_b = (T_b - T_0) \frac{\rho V c}{\mathcal{P}}} \Rightarrow \underline{t_b = 1340 \,\mathrm{s} = 22 \,\mathrm{m}}$$

^{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.

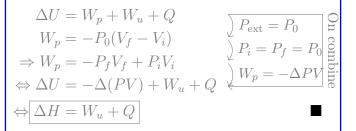


♥ Propriété 3.3 : 1^{er} ppe. enthalpique

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 :

$$\Delta H = W_u + Q$$
 ou $\Delta H = Q$

\bigcirc 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} .



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.

$$h = h(T)$$

Gaz parfait

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





Preuve 3.1 : Seconde loi de JOULE

Gaz parfait

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

Phase condensée

$$\Delta h = \Delta u(T) + \Delta(Pv) = \Delta u(T) + \underbrace{v\Delta P}_{\Delta v = 0}$$
Or
$$\underbrace{v\Delta P}_{\Delta u} \ll 1 \Rightarrow \underbrace{\Delta H \approx \Delta U(T)}$$



Exemple 3.1 : Enthalpie de l'eau

On a
$$\frac{\Delta U}{m} = c\Delta T \quad \text{avec} \quad \begin{cases} c = 4180 \, \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \\ \Delta T = 100 \, \text{K} \end{cases} \Rightarrow \underline{\Delta u = 4,18 \times 10^5 \, \text{J} \cdot \text{kg}^{-1}}$$
 Et
$$\frac{PV}{m} = \frac{P}{\rho} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \Delta P = 10^5 \, \text{Pa} \\ \rho = 1,0 \times 10^3 \, \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \end{cases} \Rightarrow \underline{v\Delta P = 1 \times 10^2 \, \text{J} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

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 :

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



Interprétation 3.2 : Capacité thermique à ${\cal P}$ 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 second 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)2Gaz 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

$$C_P = C_V + nR$$



$$H = U + nRT \Rightarrow \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} + nR$$



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



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

et
$$\gamma = \frac{5}{3}$$

$$C_V = \frac{3}{2}nR \quad \Rightarrow \quad \boxed{C_P = \frac{5}{2}nR} \quad \text{et} \quad \boxed{\gamma = \frac{5}{3}} \quad \boxed{C_V = \frac{5}{2}nR} \quad \Rightarrow \quad \boxed{C_P = \frac{7}{2}nR} \quad \text{et} \quad \boxed{\gamma = \frac{7}{5}}$$



lacklowtheta Important 3.3 : $C_V^{\mathbf{G.P.}}$ et $C_P^{\mathbf{G.P.}}$

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

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

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

lacklow Démonstration 3.3 : $C_V^{\mathbf{G.P.}}$ et $C_P^{\mathbf{G.P.}}$

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



II/C)3Phases condensées



Propriété 3.5 : Capacités thermiques phase condensée

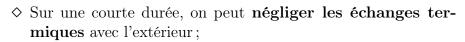
On a démontré que l'enthalpie d'une phase condensée était similaire à son énergie interne, on a donc automatiquement

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



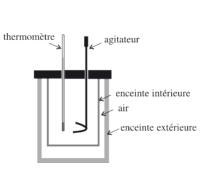
♥ Définition 3.5 : Calorimètre

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.



- ♦ Des ouvertures assurent une **transformation monobare**;
- \diamond On exprime la capacité du calorimètre par sa valeur en eau m_0 :

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





♥ Application 3.5 : Calorimétrie

Dans un calorimètre parfaitement isolé de masse en eau $m_0 = 24 \,\mathrm{g}$, on place $m_1 = 150 \,\mathrm{g}$ d'eau à $T_1 = 298 \,\mathrm{K}$. On ajoute $m_2 = 100 \,\mathrm{g}$ de cuivre à $T_2 = 353 \,\mathrm{K}$, avec $c_{\mathrm{Cu}} = 385 \,\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}}$. 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 $\Delta H_{\text{tot}} = 0$.
- $\boxed{5}$ En déduire T_f .

1

$$\Delta H_{\rm eau} = m_1 c_{\rm eau} (T_f - T_1)$$

2

$$\Delta H_{\rm Cu} = m_2 c_{\rm Cu} (T_f - T_2)$$

3

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

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

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

$$(m_1 + m_0)c_{\text{eau}}(T_f - T_1) + m_2c_{\text{Cu}}(T_f - T_2) = 0$$

$$\Leftrightarrow T_f((m_1 + m_0)c_{\text{eau}} + m_2c_{\text{Cu}}) = T_1(m_1 + m_0)c_{\text{eau}} + T_2m_2c_{\text{Cu}}$$

$$\Leftrightarrow T_f = \frac{(m_1 + m_0)c_{\text{eau}}T_1 + m_2c_{\text{Cu}}T_2}{(m_1 + m_0)c_{\text{eau}} + m_2c_{\text{Cu}}}$$
A.N. : $T_f = 301 \text{ K}$