

Premier principe de la thermodynamique

(1)

I) Premier principe

A) Énoncé

- * L'énergie interne est une f^o d'état extensive
- * Pour un système fermé (pas d'échange de matière) évoluant entre deux états 1 et 2, la conservation de l'énergie s'écrit :

$$\Delta E (= \Delta U + \Delta E_{macro} = W + Q \text{ avec } W \text{ et } Q + \Delta E_{macro}) \text{ abq. reçues par le } \Sigma$$

B) Commentaires

- * Souvent on considère l'énergie macro :
 $\frac{1}{2} m v_0^2 + m g \text{ "altitude"}$ constante :

$$\Delta U = W + Q$$

Le bilan d'énergie signifie que la variation d'énergie interne est due au transfert d'énergie (reçue) sous forme de transfert thermique (chaleur) Q et/ou de travail W .

- * La variation d'énergie interne ne dépend pas du chemin suivi :

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1$$

Elle ne dépend que des états 1 et 2.

Et l'inverse W et Q dépendent des chemins suivis, ce ne sont pas des f^o d'état.

* la connaissance de ΔU et W permet de calculer le transfert thermique Q reçu (étudié en 2^e année):

$$\Delta U = W + Q \Rightarrow \underline{Q = \Delta U - W}$$

exemple: pour une transformⁿ isochore d'un GP, en supposant l'entente

$$\Delta U = W + Q \Rightarrow Q = \Delta U - W$$

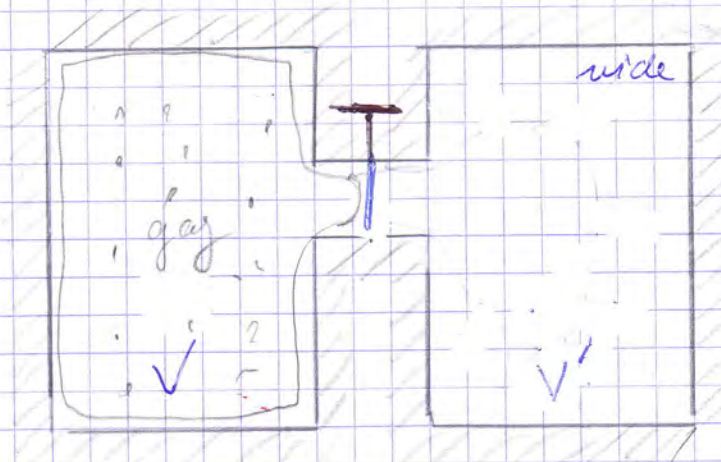
$$Q_{GP} = \int_1^2 C_V(T) dT - \left(- \int_1^2 P_{ext} dV \right)$$

$$\text{si } C_{V,alt} = C_V \int_1^2 dT + \int_1^2 P_{ext} dV$$

$$\text{isochore} = C_V (T_2 - T_1) + 0$$

$$= C_V \Delta T$$

⑦ applicatⁿ: détente de Joule - Gay Lussac



les parois sont calorifugées. la transformation est donc adiabatique (sans transfert thermique).

le compartiment de gauche contient un molaire de gaz et le autre compartiment est vide.

En ouvrant le robinet, le volume disponible augmente. C'est une détente.

le premier principe (appliqué au fluide) s'écrit

$$dU = W + Q$$

Or Q est nul car le syst est calorifuge

et W est nul car les parois
 indéformables

On en déduit que $dU = 0$: l'énergie interne est
 constante.

la détente de J-gL est à V constante.

Remarque pour JGL : $dU = 0 \Rightarrow C_V dT = 0 \Rightarrow dT = 0$

1) La fonction enthalpie Lors d'une détente de JGL, la
 T est et la P sont constants.

① Def

On définit la fonction d'état extensive H
 par $H = U + PV$ (H s'exprime en J).

U est extensive et (PV) est extensive \Rightarrow

H est une grandeur extensive.

② Transformée manométrique avec équilibre en pratique
 mécanique dans l'état initial et dans
 l'état final C'est le cas souvent rencontré

$$dU = W + Q = -P_{ext} dV + Q \stackrel{man \& P}{=} -P_{ext} dV + Q$$

$\Rightarrow U_2 - U_1 = -P_{ext} V_2 + P_{ext} V_1 + Q$
En appliquant l'éq. m. à T et P $\Rightarrow P_1 = P_{ext} = P_2$
 $= -P_2 V_2 + P_1 V_1 + Q$

$(U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) = Q$

$H_2 - H_1 = Q$

$\Delta H = Q$

Remarque : les τ^0 isolés dans Q sont des cas particuliers des τ^0 précédents (4)
 $\Rightarrow \Delta H \stackrel{iso P}{=} Q$ (admes)

Remarque : dans le cas d'une transf. isochore (V atte) on a $\Delta U = W + Q$

$$= - \int_1^2 P_{ext} dV + Q$$

$$\stackrel{iso V}{=} Q$$

③ Enthalpie des GP et des phases condensées

② Cas d'un GP

Pour un GP $H \stackrel{def}{=} U + PV \stackrel{GP}{=} U + nRT$.

Or pour 1 GP $U(T) \Rightarrow H$ ne dépend que de T .

Les GP vérifient la 2^e loi de Scule : H ne dépend que de T : $H(T)$.

⑥ Cas d'une phase condensée

L'expérience montre que le volume des phases condensées est généralement suffisamment faible pour qu'on puisse négliger PV devant U . On a alors $H \stackrel{def}{=} U + PV \approx U$

Et puisque $U(T)$ alors $H(T)$.

(5)

(4) Capacité thermique à pression constante

(a) Def

La capacité thermique à pression constante est définie par $C_p \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \Leftrightarrow$

à P cette $C_p = \frac{dH}{dT}$. C_p est 1 grandeur extensive.

Elle s'exprime en $J \cdot K^{-1}$

~~\Rightarrow à P cette $\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$
($dH = C_p dT \Rightarrow$ à P cette)~~

~~Si C_p est ext alors, à P cette, $\Delta H = C_p \Delta T$.~~

On associe souvent à C_p les grandeurs intensives molaires ($C_{p,m}$) et massiques (c_p).

(b) Cas du GP

$C_p \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p$. Car pour 1 GP H ne dépend

que de $T \Rightarrow C_p = \frac{dH(T)}{dT} \Rightarrow C_p$ ne dépend

que de T et $dH = C_p(T) dT$ (à P n'est pas ext). Dans de nombreux cas C_p est ext

Relatⁿ de Mayer: $\Rightarrow \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = C_p \Delta T$ (si C_p ext)

pour un GP on a $H(T) = U(T) + pV$
 $= U(T) + nRT$

$$\Rightarrow \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR$$

$$\Rightarrow \underline{C_p = C_v + nR} \quad (\text{relat° de Mayer})$$

On définit souvent, pour un GP, le coef $\gamma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C_p}{C_v} (> 1)$.

$$\text{On a alors } \underline{C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}} \quad \text{et} \quad \underline{C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}}.$$

* Pour un GP monoatomique

$$C_v = \frac{3}{2} nR \xRightarrow{\text{Mayer}} C_p = \frac{3}{2} nR + nR = \frac{5}{2} nR$$

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

* Pour un GP diatomique, aux températures usuelles (de 1° aux 1000° ex.)

$$C_v = \frac{5}{2} nR \xRightarrow{\text{Mayer}} C_p = \frac{7}{2} nR$$

$$\Rightarrow \underline{\gamma = \frac{7}{5} = 1,4} \quad (\text{Clair de Laplace})$$

i.d. Cas d'une phase condensée

$C_p \stackrel{\text{def}}{=} \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P$. Or pour une phase condensée $H(T) \approx$

$$\Rightarrow C_p = \left. \frac{dH(T)}{dT} \right|_P. C_p \text{ ne dépend que de } T \text{ et } dH = C_p(T) dT$$

De 7 pour une phase condensée $\frac{dH(T)}{dT} = \frac{dU(T)}{dT} \Rightarrow C_p = C_v.$

$H(T) \approx U(T) \frac{dT}{dT}$

On parle alors de capacité thermique (travail coùt) $\underline{C_p = C_v = C}$

(si si P n'est pas constant)

En utilisant la même expression de $S(P, V)$:

$$S(P, V) = \text{cte} \Rightarrow \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln(P) + \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln(V) = \text{cte}$$

$$\Rightarrow \ln(P) + \ln(V^\gamma) = \text{cte}'$$

$$\Rightarrow \ln(PV^\gamma) = \text{cte}'$$

③ loi de Laplace

$$\Rightarrow \underline{PV^\gamma = \text{cte}''}$$

Si on préfère utiliser comme variables P et T

$$V = \frac{nRT}{P} = \text{cte} \times \frac{T}{P} \Rightarrow P \left(\text{cte} \frac{T}{P} \right)^\gamma = \text{cte}$$

$$\Rightarrow P T^\gamma P^{-\gamma} = \text{cte}'$$

$$\Rightarrow \underline{P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cte}'}$$

Si on préfère utiliser comme variables T et V

$$P = \frac{nRT}{V} = \text{cte} \frac{T}{V} \Rightarrow \left(\text{cte} \frac{T}{V} \right)^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cte}$$

$$\Rightarrow T^{1-\gamma} V^{\gamma-1} T^\gamma = \text{cte}'$$

$$\Rightarrow \underline{TV^{\gamma-1} = \text{cte}'}$$

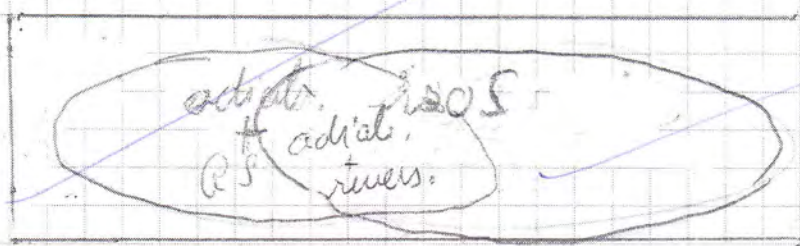
remarque : dans un diagramme de Watt (P, V)

la loi de Laplace est caractérisée par

$$P = \frac{\text{cte}}{V^\gamma} \Rightarrow P \propto \frac{1}{V^\gamma} \text{ (avec } \gamma > 1)$$

remarque 2: la loi de Laplace s'applique pour

1.5D des T° infinitésimales (admiss)



Remarque: pour l'eau liquide, à T ambiante, $c_{\text{eau}} = 4,18 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Dans de nombreux cas C est constante \Rightarrow $\Delta H \approx \Delta U = C \Delta T$

②) Thérmostat

Soient deux phases condensées en contact thermique.

On suppose que l'ensemble est isolé du reste de l'univers (isolé: n'échange ni W ni Q avec l'extérieur)

On appelle C_1 la capacité thermique du corps Σ_1 et T_{1i} sa température initiale.

On appelle C_2 la capacité thermique du corps Σ_2 et T_{2i} sa température initiale.

et l'équilibre $T_{1f} = T_{2f} = T_f$.

On applique le 1^{er} principe à l'ensemble $\{\Sigma_1 + \Sigma_2\}$:

$$\Delta U = \underbrace{W}_{\text{isolé}} + \underbrace{Q}_{\text{isolé}} \Rightarrow \Delta U = 0$$

entièrement

$$\Rightarrow \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

$$\Rightarrow C_1 \Delta T_1 + C_2 \Delta T_2 = 0$$

$$\Rightarrow C_1 (T_{1f} - T_{1i}) + C_2 (T_{2f} - T_{2i}) = 0$$

$$\Rightarrow C_1 (T_f - T_{1i}) + C_2 (T_f - T_{2i}) = 0$$

$$\Rightarrow T_f = \frac{C_1 T_{1i} + C_2 T_{2i}}{C_1 + C_2}$$

T_f est une moyenne de T_{1i} et T_{2i} , pondérée par C_1 et C_2 (cas $C_1 = C_2$).

Supposons C_1 "très" grand: $\begin{cases} C_1 T_{1i} \gg C_2 T_{2i} \\ C_1 \gg C_2 \end{cases}$

$$\text{On a alors } T_f \approx \frac{C_1 T_{1i}}{C_1} = T_{1i}$$

(8)

C'est le corps 1 qui impose sa température (qui reste constante). On peut donc le considérer comme un thermostat.

Remarque: $C_1 = C_1 m_1$

C_1 est très grand si la masse et/ou la capacité massique du corps sont très grandes

IV) Calculs de Q dans quelques cas particuliers

① Cas d'un GP

→ Dans ce cas, on a :

$$\Delta U = W + Q \xrightarrow{GP} C_V \Delta T = W + Q$$

→ Dans ce cas, $T = \text{const}$ (isoV)

$$C_V \Delta T = W + Q \xrightarrow{\text{isoV}} C_V \Delta T = Q$$

$$\Rightarrow \underline{Q = C_V \Delta T}$$

→ $T = \text{const}$ (isoP) avec $P_i = P_f = P_{\text{ext}}$

$$\Delta H = Q \xrightarrow{GP} C_P \Delta T = Q \Rightarrow \underline{Q = C_P \Delta T}$$

→ $T = \text{const}$ (adiab) : $Q = 0 \Rightarrow C_V \Delta T = W \Rightarrow \underline{W = C_V \Delta T}$

② Cas d'une phase condensée

Dans le cas général :

$$\Delta U = W + Q \xrightarrow{\text{condensé (isoV)}} C_V \Delta T = W + Q \Rightarrow C_V \Delta T = 0 + Q$$

$$\Rightarrow \underline{Q = C_V \Delta T}$$

→

$T = \text{const}$ (isoP)

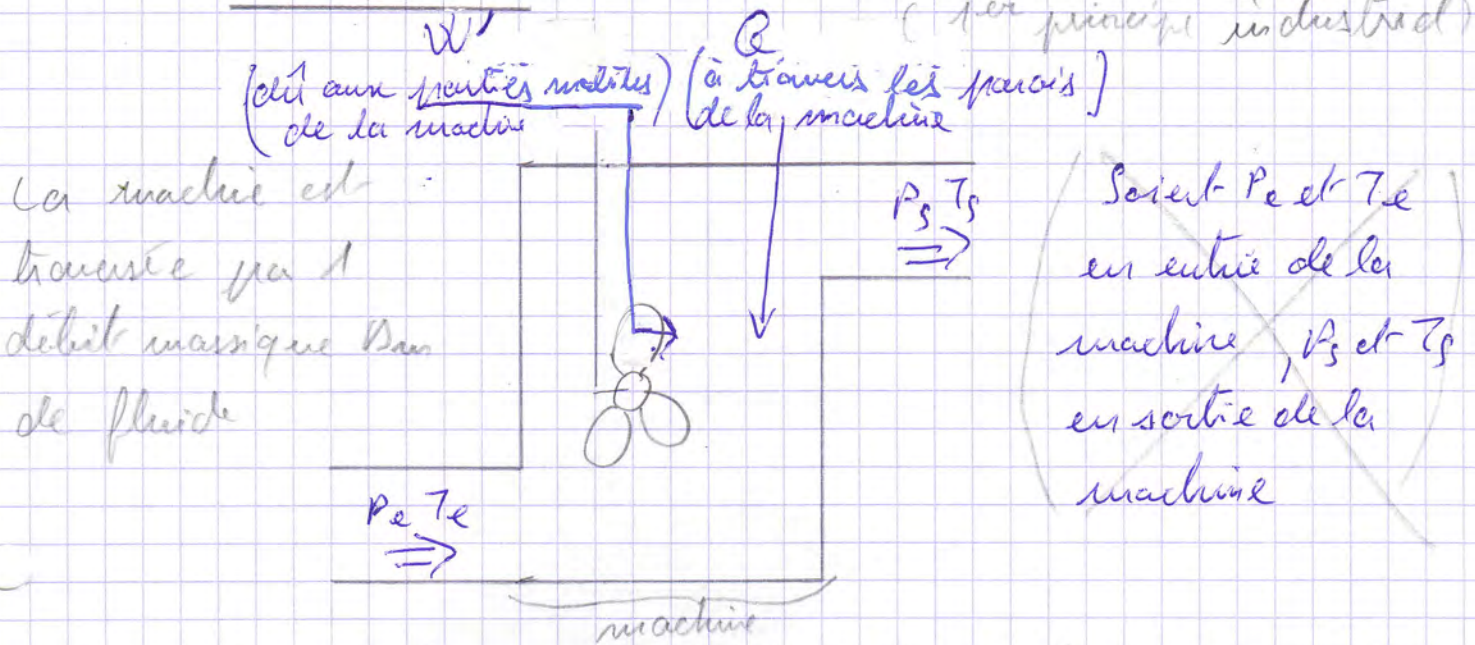
Cas particulier du cas précédent $\Rightarrow \underline{Q = C_P \Delta T}$

→

$T = \text{const}$ (isoT)

$$\Delta U = W + Q \Rightarrow C_V \Delta T = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + Q \Rightarrow \underline{Q = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)}$$

N Premier principe pour un fluide en écoulement permanent (équation des machines) (1er principe industriel)



Le système n'est pas fermé (la machine est sous forme d'enceinte ouverte la machine). On ne peut donc appliquer le 1er principe.

Id est que sur cette machine.

Le 1er de 2^e année : $\Delta E_{\text{li}} + \Delta E_{\text{e machine}} + \Delta E_{\text{A machine}} = W' + Q$

On encaie
$$\frac{D}{dt} (\Delta E_{\text{li}} + \Delta E_{\text{e machine}} + \Delta E_{\text{A machine}}) = \frac{\delta W'}{\delta t} + \frac{\delta Q}{\delta t}$$

Remarque 1: W' est le travail fourni au fluide par les parties mobiles de la machine. $W' \neq W = - \int p dV$ car W' n'est qu'une partie de W (cf. d'après annexe précédente)

Remarque 2:
$$\Delta E_{\text{e machine}} + \Delta E_{\text{A machine}} = \Delta E_{\text{e fluide}} = \Delta \left(\frac{1}{2} m v_0^2 + m g \text{ "altitude" }_0 \right)$$

Les équations deviennent
$$\Delta E_{\text{li}} + \Delta \left(\frac{1}{2} v_0^2 + g \text{ "altitude" }_0 \right) = W' + Q$$

Donc
$$\frac{D}{dt} \left[\Delta E_{\text{li}} + \Delta \left(\frac{1}{2} v_0^2 + g \text{ "altitude" }_0 \right) \right] = \frac{\delta W'}{\delta t} + \frac{\delta Q}{\delta t}$$

Remarque 3: le mot sauret

W_u (comme travail utile) car c'est le seul travail intéressant.

Exercice tubulaire d'un baf.
Enthalpie d'un corps pur sous deux phases

(1) Expression générale

S_1 et 2 sont deux phases d'un in corps

$$U^{\text{tot}} = U_1 + U_2 \Rightarrow m u = m_1 u_1 + m_2 u_2$$

$$\Rightarrow u = \frac{m_1 u_1}{m} + \frac{m_2 u_2}{m}$$

$$\Rightarrow \underline{u = x_1 u_1 + x_2 u_2}$$

$$\text{avec } x_1 + x_2 = 1$$

$$\text{De m} \quad U^{\text{tot}} = H_1 + H_2 \Rightarrow m h = m_1 h_1 + m_2 h_2$$

$$\Rightarrow h = \frac{m_1 h_1}{m} + \frac{m_2 h_2}{m}$$

$$\Rightarrow \underline{h = x_1 h_1 + x_2 h_2}$$

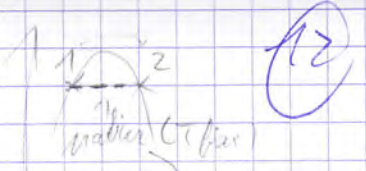
(2) Enthalpie de transit^o de phase

(a) Def^o

Pour une transit^o de phase $1 \rightarrow 2$ à T_{alt} , on définit l'enthalpie massique de transit^o de phase (ou de change^t d'état) $\Delta h(T)$ à la température T comme la différence $1 \rightarrow 2$ des enthalpies massiques du corps pur entre la phase 1 et la phase 2 sur le même état d'équilibre correspondant :

def

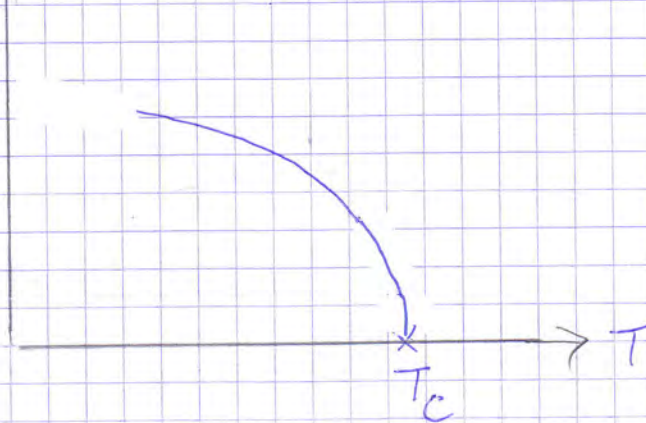
$$\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T) = h_2(T) - h_1(T)$$



Exemples: $\Delta h_{\text{requis}}(T) = \Delta h_{L \rightarrow V}(T) = h_V(T) - h_L(T)$ | $\Delta h_{\text{fusion}}(T) = \Delta h_{S \rightarrow L}(T) = h_L(T) - h_S(T)$

Les enthalpies de fusion, sublimation et vaporisation sont > 0 etc.
 L'enthalpie de l'état d'équilibre ne dépend que de la température: sur un plan de l'état, T fixe $\Leftrightarrow P$ fixe.

$$\Delta_{L \rightarrow V} h = \Delta h_{\text{vaporisation}}$$



⑤ Interprétation

Nous avons vu que pour 1 transfert monochané entre 2 états d'équilibre mécanique 1 et 2,

$$\Delta H = Q \Rightarrow \Delta h = q_{1 \rightarrow 2} \quad \text{sur un plan de l'état d'équilibre}$$

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} h(T) = q_{1 \rightarrow 2}$$

(L'enthalpie massique de transition de phase est égale au transfert thermique massique pour passer d'un état mécanique 1 à l'état 2 pendant 1 transfert monochané. (ex: fonte de glaces).)

Il anime qu'on appelle chaleur :

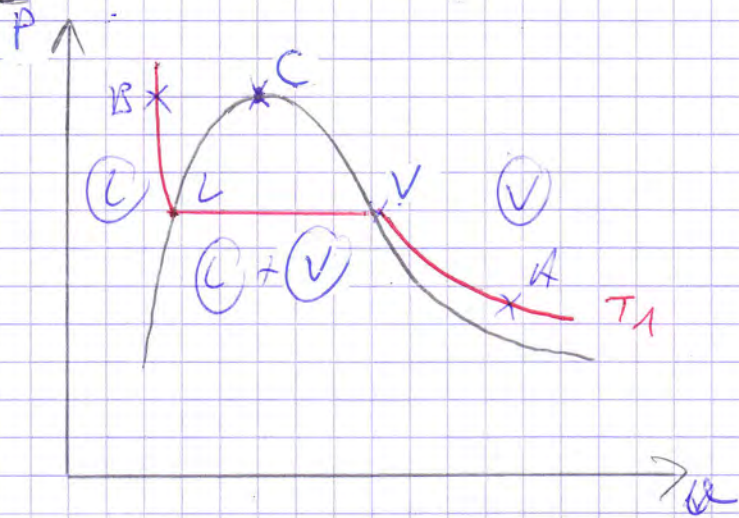
(13)

latente $l_{1 \rightarrow 2}$

l'enthalpie de l'état

$$\Delta h_{1 \rightarrow 2}(T) \stackrel{\text{def}}{=} h_{1 \rightarrow 2}(T) \quad (\text{unité mJ/kg})$$

Exemple 1



lorsqu'on passe de A à B l'enthalpie massique varie de $\Delta h_{A \rightarrow B} = h_B - h_A$. La nature et l'enthalpie ne dépendent pas du chemin suivi :

enthalpie ne dépend pas du chemin suivi :

$$\Delta h_{A \rightarrow B} = h_B - h_A = (h_B - h_L) + (h_L - h_V) + (h_V - h_A)$$

$$\Delta h_{A \rightarrow B} \approx c_p (T_B - T_A) = c_p (T_1 - T_1) = 0$$

$$\Delta h_{L \rightarrow V} = \Delta h_{V \rightarrow L}(T_1) \stackrel{\text{def}}{=} \Delta h_{\text{liquef}}(T_1) \quad (\text{latente})$$

si la vapeur est considérée comme un GP

$$h_V - h_A = c_p (T_V - T_A) = c_p (T_1 - T_1) = 0$$

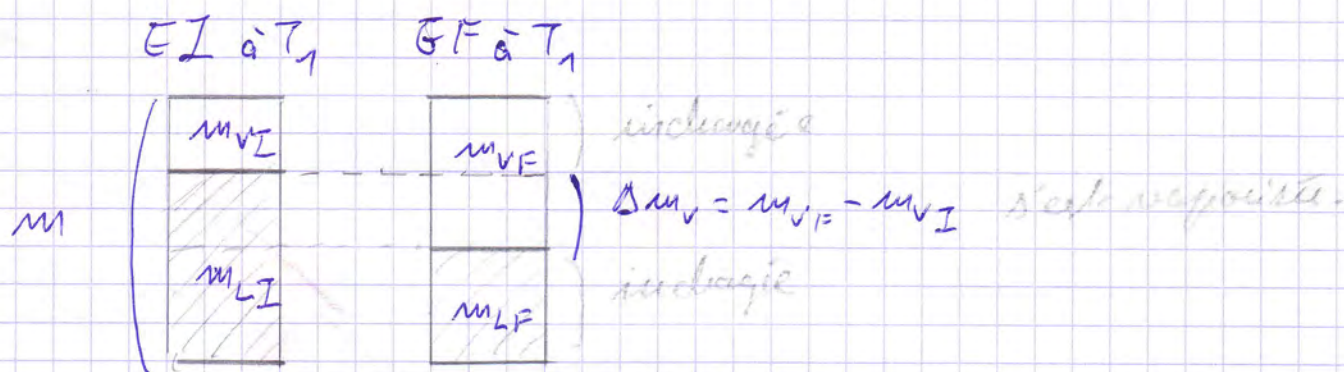
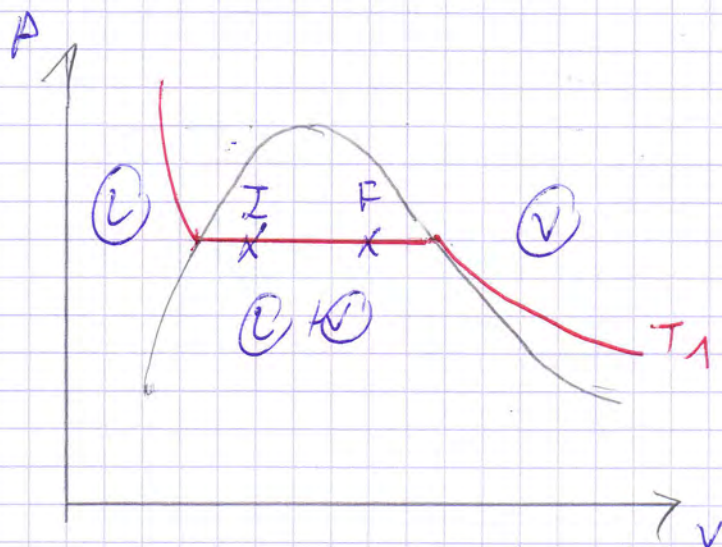
Dans cet exemple $\Delta h_{A \rightarrow B} = \Delta h_{\text{liquef}}(T_1)$

Pour un système de masse m :

$$\Delta H_{A \rightarrow B} (= H_B - H_A) = m \Delta h_{A \rightarrow B} = m \Delta h_{\text{liquef}}(T_1)$$

cf. 13'

d) Exemple 2 : changement d'état partiel à T_{cste}



Casqu'on passe de I à F une masse Δm_v de fluide se vaporise à la température T_1

$$\Rightarrow \Delta H_{I \rightarrow F} = \Delta m_v \times \Delta h_{\text{vap}}(T_1)$$

De même pour une solidifⁿ partiel

$$\Delta H_{I \rightarrow F} = \Delta m \times \Delta h_{\text{solid}}(T_1)$$

$$\Delta H_{I \rightarrow F} = \Delta m_l \times \Delta h_{\text{unif}}(T_1)$$

retour 14

Rapports: (liste non exhaustive)

19

→

	G^A	Phase condensée
U	$U(T)$	$U(T)_2$
	$\Delta U = C_V \Delta T$	$\Delta U_2 = C_V \Delta T$
H	$H(T)$	$H(T)_2$ et $H_2 V$
	$\Delta H = C_P \Delta T$	$\Delta H = C_V \Delta T$
C_V et C_P	$C_P - C_V = nR$ $C_V = \frac{nR}{\gamma-1}$ $C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma-1}$	$C_P = 2 C_V = 2C$
W et Q	$Q = C_V \Delta T$	$Q = C_V \Delta T$

→

ajout en explicit des proc. cette états

