

# Premier principe

## Énergie totale d'un système

### Définition : Énergie totale

L'énergie totale d'un système thermodynamique est la somme de l'énergie mécanique à l'échelle macroscopique (énergie cinétique à l'échelle macroscopique et énergie potentielle) et de l'énergie interne (somme des énergies cinétiques à l'échelle microscopique et des énergies d'interaction entre molécules).

### Énoncé du premier principe

Énoncé général du premier principe de la thermodynamique

- 1- À tout système thermodynamique, on peut associer une fonction d'état extensive, notée  $U$ , et appelée énergie interne.
- 2- Au cours d'une transformation d'un système FERMÉ entre deux états d'équilibre thermodynamique, la variation de l'énergie totale du système est égale à la somme des travaux et des transferts thermiques reçus algébriquement par le système :

$$\Delta \mathcal{E} = W + Q \Leftrightarrow \Delta \mathcal{E}_m + \Delta U = W + Q$$

- $\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_F - \mathcal{E}_I$  (en Joule, J) ;
- $W$  : est le travail (des forces non conservatives) reçu algébriquement par le système (en Joule, J) ;
- $Q$  : est le transfert thermique reçu algébriquement par le système (en Joule, J).

### Énoncé fréquent du 1er principe (système macroscopiquement au repos)

En général, les systèmes thermodynamiques fermés que l'on étudiera seront macroscopiquement au repos, donc :  $\Delta \mathcal{E}_{C,macro} = 0$  et  $\Delta \mathcal{E}_{P,ext} = \Delta \mathcal{E}_{P,P} = 0$  car  $z = cste$ . Alors la variation de l'énergie interne du système est égale à la somme des travaux et des transferts thermiques reçus algébriquement par le système :

$$\Delta U = W + Q$$

**Attention** : Différence entre :  $\Delta U$ ,  $Q$ ,  $W$

- ✚ On note :  $\Delta U$ , car c'est la variation de l'énergie interne entre l'EI et l'EF :  $\Delta U = U_F - U_I$ .  $\Delta U$  : ne dépend que de l'état initial et de l'état final, et non de la nature de la transformation.
- ✚ On note  $W$  et  $Q$  (sans rien devant :  $W$  et  $Q$ ) car c'est la quantité d'énergie reçue par le système au cours de la transformation de l'EI vers l'EF
- ✚  $W$  et  $Q$  ne sont pas la variation d'une quelconque grandeur.
- ✚  $W$  et  $Q$  dépendent de la nature de la transformation suivie pour aller de l'EI vers l'EF.

### À retenir

Les échanges d'énergie travail ou transfert thermique sont toujours exprimés en valeur algébrique reçus par le système :

- $W$  et  $Q$  sont positifs lorsque le système étudié reçoit réellement de l'énergie de la part du système extérieur,
- $W$  et  $Q$  sont négatifs quand le système cède réellement de l'énergie au système extérieur.

### Formulations variationnelles du premier principe

La variation infinitésimal d'énergie totale  $d\mathcal{E}$  d'un système fermé entre deux états d'équilibre thermodynamique interne infiniment proche, est égale à la somme des travaux élémentaires reçus  $\delta W$  des forces non conservatives et des transferts thermiques reçus  $\delta Q$  entre ces deux états :

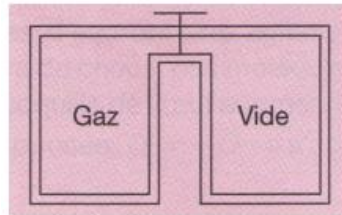
$$d\mathcal{E}_m + dU = \delta W + \delta Q$$

Au cours d'une transformation avec équilibre thermodynamique interne à tout instant, la dérivée temporelle de l'énergie totale d'un système fermé est égale à la somme des puissances reçues  $\mathcal{P}$  des forces non conservatives et des flux thermiques reçus  $\Phi$  :

$$\frac{d\mathcal{E}_m}{dt} + \frac{dU}{dt} = \frac{\delta W}{dt} + \frac{\delta Q}{dt} = \frac{\delta W}{dt} + \Phi$$

### **Exemple : Déterminer si un gaz suit la première loi de Joule, la détente de Joule-Gay-Lussac**

Un récipient aux parois athermanes est composé de deux parties communiquant par un robinet. Initialement, seule la partie de gauche est occupée par un gaz de température  $T_0$ , la partie de droite étant vide. On ouvre le robinet et progressivement le gaz occupe l'ensemble du récipient. On attend que l'équilibre thermodynamique se fasse.



- 1- Appliquer le premier principe de la thermodynamique au gaz. Qu'en déduit-on ?
- 2- Comment évolue la température du gaz entre l'instant initial et l'instant final, si le gaz est supposé parfait ?

### **Solution**

- 1- Système :  $n$  moles de gaz parfait contenu initialement dans le compartiment de gauche.

D'après le premier principe appliqué entre les états d'équilibre initial et final

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

Le système est macroscopiquement au repos (pas de variation d'altitude, vitesse nulle aux états d'équilibre), donc :  $\Delta\mathcal{E}_m = 0$ .

Les parois sont athermanes, la transformation est donc adiabatique :  $Q = 0$

Les parois du récipient ne se déforment pas. Il n'y a donc pas de travail de force de pression de la part du milieu extérieur :  $W = 0$ .

**Conclusion** : la détente se fait sans variation d'énergie interne :  $\Delta U = 0$ .

- 2- Le gaz est supposé parfait. Il vérifie donc la première loi de Joule :  $\Delta U = C_V \Delta T$

Or, on a montré que :  $\Delta U = 0$ . Donc  $\Delta T = 0$ . La température du gaz est la même à l'état d'équilibre initial et à l'état d'équilibre final.

**Attention** : La transformation est brutale ! La température n'est pas définie au cours de la transformation (il n'y a pas d'équilibre thermique interne). La transformation n'est donc pas isotherme.  $T_i = T_f$  ; isotherme.

### **Définition**

- ✚ Une détente adiabatique dans le vide, dite de Joule-Gay-Lussac, est une détente à énergie interne constante, ou une détente isoénergétique.
- ✚ Si, au cours d'une détente adiabatique dans le vide, dite de Joule-Gay-Lussac, la température d'un gaz ne varie pas, alors il suit la première loi de Joule.

**Remarque** : cette détente permet de vérifier expérimentalement si un gaz suit la première loi de Joule.

Pour un gaz de Van der Waals très comprimé, où les molécules se repoussent (partie répulsive des interactions de Van der Waals), la détente s'accompagne d'une élévation de la température : l'énergie potentielle microscopique se transforme en énergie cinétique microscopique.

Pour un gaz de Van der Waals peu comprimé, où les molécules s'attirent (partie attractive des interactions de Van der Waals), la détente s'accompagne d'une baisse de la température : l'énergie cinétique microscopique se transforme en énergie potentielle microscopique.

### Une nouvelle grandeur d'état, mieux adaptée aux transformations monobares, l'enthalpie

#### Transformation monobare et définition de l'enthalpie :

Considérons un système, macroscopiquement au repos ( $\Delta\mathcal{E}_m = 0$ ), subissant une transformation monobare entre 2 états d'équilibre interne I et F. Appliquons le premier principe à ce système :

$$\Delta U = W + Q$$

La transformation est monobare, donc :  $W = -P_{ext}(V_F - V_I)$

Le système étant à l'équilibre à l'état initial et final,  $P_I = P_F = P_{ext}$ . D'où :

$$\begin{aligned} U_F - U_I &= -(P_F V_F - P_I V_I) + W' + Q \Leftrightarrow (U_F + P_F V_F) - (U_I + P_I V_I) = W' + Q \\ &\Leftrightarrow \Delta(U + PV) = W' + Q \end{aligned}$$

Avec  $W'$  le travail des forces non conservatives autre que les forces de pression (nulle en général dans les exos).

#### Définition

L'enthalpie, notée  $H$ , d'un système thermodynamique est une fonction d'état égale à la somme de son énergie interne  $U$  et du travail que ce système doit exercer contre la pression extérieure  $P$  pour pouvoir occuper un volume  $V$  :

$$H = U + PV$$

L'enthalpie s'exprime en Joule (symbole J).

#### Nouvel énoncé du premier principe pour des transformations monobares

- ❖ Au cours d'une transformation monobare entre deux états d'équilibre thermodynamique avec l'extérieur, la variation d'enthalpie  $H$  d'un système fermé et macroscopiquement au repos est égale à la somme des travaux non conservatifs  $W'$  autres que celui des forces de pression, et des transferts thermiques  $Q$

$$\text{Monobare et repos : } \Delta H = W' + Q$$

- ❖ S'il n'existe pas de travaux autres que les forces de pression :

$$\text{Monobare et } w' = 0 \text{ et repos } \Delta H = Q$$

- ❖ Si le système n'est pas macroscopiquement au repos, on ajoute la variation d'énergie mécanique

$$\text{Monobare : } \Delta\mathcal{E}_m + \Delta H = W' + Q$$

#### Remarque

L'enthalpie d'un fluide est une fonction d'état extensive qui ne dépend que de trois paramètres d'état  $T$ ,  $P$  et  $V$ . Or ces trois paramètres sont liés entre eux par l'équation d'état du système, donc l'enthalpie ne s'exprime qu'en fonction de deux paramètres indépendants :  $H = H(T, P)$ .

#### Formulations variationnelles du premier principe monobare

- ❖ Au cours d'une transformation monobare entre deux états d'équilibre thermodynamique avec l'extérieur infiniment proche, la variation infinitésimale d'enthalpie  $dH$  d'un système fermé et macroscopiquement au repos est égale à la somme des travaux élémentaire non conservatifs  $\delta W'$  autres que celui des forces de pression, et des transferts thermiques élémentaire  $\delta Q$  :

$$dH = \delta W' + \delta Q$$

- ❖ Au cours d'une transformation monobare avec équilibre thermodynamique interne à tout instant, la dérivée temporelle de l'enthalpie d'un système fermé est égale à la somme des puissances reçues  $\mathcal{P}'$  des forces non conservatives autres que les forces de pression et des flux thermiques reçus  $\Phi$  :

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\delta W'}{dt} + \frac{\delta Q}{dt} = \mathcal{P}' + \Phi$$

### Définitions

L'enthalpie étant une grandeur extensive, on définit :

**L'enthalpie molaire** :  $H_m = \frac{H}{n} = \frac{U}{n} + P \frac{V}{n} = U_m + P V_m$  : en  $J \cdot mol^{-1}$  ;

**L'enthalpie massique** :  $h = \frac{H}{m} = \frac{U}{m} + P \frac{V}{m} = u + P v$  : en  $J \cdot kg^{-1}$ .

### Remarques

- ✓ L'enthalpie  $H$  est homogène à une énergie.
- ✓ L'enthalpie  $H$  est une grandeur extensive.
- ✓ L'enthalpie  $H$  est une fonction d'état : sa variation ne dépend pas du chemin suivi, mais uniquement des états initial et final.

### Capacité thermique à pression constante

#### Définition : Capacité thermique à pression constante

Lors d'une transformation infinitésimale au cours de laquelle la température varie de  $dT$  (petite variation de température), la pression étant gardée constante, l'enthalpie du système varie de :  $dH = C_p dT$ , avec  $C_p$  la capacité thermique à pression constante, qui s'exprime en  $J \cdot K^{-1}$ .

**Définition 2** : On appelle capacité thermique à pression constante, noté  $C_p$ , la dérivée partielle de l'enthalpie  $H$  par rapport à la température, en conservant la pression constante :

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Il s'agit de l'énergie à apporter au système pour augmenter sa température de 1K en maintenant la pression s'exerçant sur lui constante.

En général, un système possède un coefficient de dilation isobare  $\alpha \left( \alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  positif. Il faut vaincre le travail des forces de pression. Alors  $C_p \geq C_v$ .

Au cours d'une transformation au cours de laquelle seule la température varie (pression maintenue constante), la variation d'enthalpie s'écrit :

$$\Delta H = \int_{T_I}^{T_F} C_p(T) dT$$

### Notation : Grandeurs intensives

La capacité thermique à pression constante est une grandeur extensive. On peut lui associer les grandeurs intensives

La capacité thermique molaire à pression constante associée :  $C_{p,m} = \frac{C_p}{n}$  ; exprimée en  $J.K^{-1}.mol^{-1}$  ;

La capacité thermique massique à pression constante associée  $c_p = \frac{C_p}{m}$  ; exprimée en  $J.K^{-1}.kg^{-1}$ .

### À retenir : Capacité thermique d'une phase condensée idéale

La variation de volume d'une phase condensée étant négligeable, sa capacité thermique à volume constant et sa capacité thermique à pression constante sont égales

$$\text{Phase condensée : } C_V = C_p = C = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Ordres de grandeur : Capacité thermique d'une phase condensée

Capacité thermique molaire d'un métal à  $T$  ambiant :  $C_m = 3R$  ;

Capacité thermique massique de l'eau :  $c = 4,18 kJ.K^{-1}.kg^{-1}$

### Remarques

La capacité thermique à pression constante correspond à la variation d'enthalpie du système lorsque sa température varie d'un kelvin.

On définit également

- la capacité thermique molaire à pression constante :  $C_{p,m} = \frac{C_p}{n} = \left( \frac{1}{n} \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$  en  $J.K^{-1}.mol^{-1}$  ;
- la capacité thermique massique à pression constante :  $c_p = \frac{C_p}{m} = \left( \frac{1}{m} \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$  en  $J.K^{-1}.kg^{-1}$

Modèle de la phase condensée idéale : la variation de volume d'une phase condensée étant négligeable, sa capacité thermique à volume constant et sa capacité thermique à pression constante sont égales phase condensée :  $C_p = C_V = C$

La variation infinitésimale de l'enthalpie d'une phase condensée se calcule alors :

$$dH = C dT$$

### Application : variation d'enthalpie de l'eau liquide

On place une casserole contenant un litre d'eau sur le feu. On élève sa température de  $15^\circ C$  jusqu'à  $100^\circ C$  (juste avant l'ébullition).

1 Déterminer le transfert qu'a fourni reçu l'eau au cours de la transformation. On rappelle la capacité thermique massique de l'eau :  $c_{eau} = 4,18 kJ.K^{-1}.kg^{-1}$ .

2 Combien de temps faut-il pour atteindre l'état final avec un plaque électrique de  $3kW$  ?

### Correction

1- Système : le kilogramme d'eau liquide contenu dans la casserole (oui 1 litre d'eau fait 1 kilogramme). La transformation se faisant à l'air libre, elle est monobare. La transformation étant lente, on suppose qu'il y a équilibre thermodynamique interne à tout instant. A fortiori aux états initial et final.

Appliquons le premier principe pour les transformations monobares à l'eau entre les deux états d'équilibre  $15^\circ C$  et  $100^\circ C$  :  $\Delta H = Q$ .

Or la variation d'enthalpie de l'eau liquide (phase condensée idéale) est, par intégration de la relation :  $dH = C(T)dT$  avec une capacité thermique supposée constante :

$$Q = \Delta H = mc_{eau}\Delta T = mc_{eau}(T_f - T_i) = 4,18 \times 85 = 3,55 \times 10^3 J$$

2- Par définition de la puissance (supposée constante) de la plaque :  $\mathcal{P} = \frac{\Delta H}{\tau} = \frac{Q}{\tau} \Rightarrow \tau = \frac{Q}{\mathcal{P}} = 1,1 \times 10^2$ , ce qui, pour toutes personnes ayant déjà fait cuire des pâtes, est un peu court.

3- En réalité, le rendement de la plaque n'est pas de 1, et surtout, on a négligé les pertes thermiques vers l'extérieur.

### Le cas du gaz parfait

#### Capacité thermique à pression constante d'un gaz parfait, relation de Mayer, lois de Laplace

Considérons un système composé de  $n$  moles de gaz parfait.

Par définition de son l'enthalpie :  $H = U + PV = U + nRT$  : d'après l'équation d'état des gaz parfaits

On remarque que l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que **de la température**.

Cela constitue la seconde loi de Joule.

En dérivant par rapport à  $T$  :  $\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR$

Donc :  $C_P = C_V + nR$

#### Relations de Mayer

Les capacités thermiques à pression et volume constants d'un gaz parfait sont reliés par les relations de Mayer :

$$C_P = C_V + nR \Leftrightarrow C_{P,m} = C_{V,m} + R \Leftrightarrow c_P = c_V + \frac{n}{m}R = c_V + \frac{R}{M}$$

En posant le coefficient de Laplace :  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ , on obtient :

$$\begin{cases} C_V = \frac{nR}{\gamma-1} \\ C_{V,m} = \frac{R}{\gamma-1} \\ c_V = \frac{R}{M(\gamma-1)} \end{cases} \text{ et } \begin{cases} C_P = \frac{n\gamma R}{\gamma-1} \\ C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma-1} \\ c_P = \frac{\gamma R}{M(\gamma-1)} \end{cases}$$

Ordres de grandeur : Capacité thermique molaire d'un gaz parfait

Gaz parfait monoatomique :  $\gamma = 1,67$  ;  $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ , et  $C_{P,m} = \frac{5}{2}R$ .

Gaz parfait diatomique à  $T$  ambiant :  $\gamma = 1,4$  ;  $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ , et  $C_{P,m} = \frac{7}{2}R$ .

On obtient alors les énoncés définitifs (à connaître donc) des deux lois de Joules :

#### Lois de Joules

##### Première loi de Joule :

L'énergie interne d'un gaz parfait de coefficient de Laplace  $\gamma$  ne dépend que de la température.

Sur une gamme raisonnable de température (10- 1000K), sa variation s'écrit :

$$\Delta U = \frac{nR}{\gamma-1} \Delta T$$

##### Deuxième loi de Joule :

L'enthalpie d'un gaz parfait de coefficient de Laplace  $\gamma$  ne dépend que de la température. Sur une gamme raisonnable de température (10-1000K), sa variation s'écrit :

$$\Delta H = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} \Delta T$$

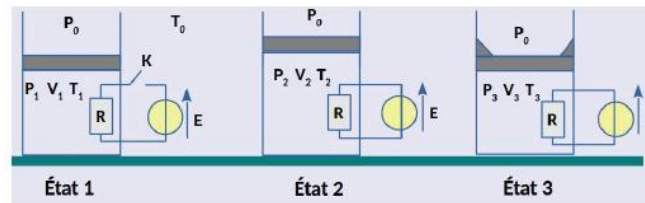
**Application** : Comparaison entre une transformation isobare et une transformation isochore

Un gaz parfait de coefficient de capacité thermique à volume constante :  $C_V = \frac{5}{2}nR$ , est contenu dans un cylindre calorifugé fermé par un piston mobile sans frottement et de masse négligeable.

Le gaz est initialement dans l'état 1 (figure ci-dessous) en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur, son volume est  $V_1 = 10 \text{ L}$ . La température extérieure est  $T_0 = 298 \text{ K}$  et la pression extérieure est  $P_0 = 1,0 \text{ bar}$ .

A partir de l'état 1, une résistance chauffante augmente la température du système jusqu'à  $T_2 = T_3 = 1,25T_0$ .

Comparer l'énergie apportée par la résistance pour atteindre l'état 2 par une transformation isobare et pour atteindre d'état 3 pour une transformation isochore. Commenter.



### **Correction**

Pour une transformation isobare, on a :  $\Delta H = Q + W'$ ,

$W'$  : étant l'énergie électrique apportée par la résistance.

Comme le cylindre est calorifugé :  $Q = 0$  :  $\Delta H = W'$ .

$$\Delta H = C_p \Delta T = \frac{7}{2} nR (T_2 - T_0) = \frac{7}{2} nR \times 0,25T_0 = \frac{7}{8} nRT_0$$

Pour une transformation isochore :  $\Delta U = W' + Q$

Comme le cylindre est calorifugé :  $Q = 0$  :  $\Delta U = W'$ .

$$\Delta U = C_V \Delta T = \frac{5}{2} nR (T_2 - T_0) = \frac{5}{2} nR \times 0,25T_0 = \frac{5}{8} nRT_0$$

Donc :  $W'_{isobare} > W'_{isochore}$

### **Transformation adiabatique d'un gaz parfait, avec équilibre mécanique à tout instant : les lois de Laplace**

#### **Démonstration**

Système :  $n$  moles de gaz parfaits.

Transformation : adiabatique avec équilibre thermodynamique interne à tout instant et équilibre mécanique avec l'extérieur à tout instant.

D'après le premier principe sous forme différentielle (on peut, il y a équilibre thermodynamique à tout instant) :  $dU = \delta W + \delta Q$  ; or la transformation est adiabatique, donc :  $\delta Q = 0$ .

Par définition du travail des forces de pression :  $\delta W = -P_{ext} dV$ , or, il y a équilibre mécanique à tout instant, donc :  $\delta W = -PdV$

D'après la première loi de Joule :  $dU = \frac{nR}{\gamma-1} dT$

D'où :  $-PdV = \frac{nR}{\gamma-1} dT$

d'après l'équation d'état des gaz parfaits :  $-nRT \frac{dV}{V} = \frac{nR}{\gamma-1} dT \Leftrightarrow \frac{1}{\gamma-1} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V}$

On intègre entre les états d'équilibre initial  $(P_0, V_0, T_0)$  et final  $(P, V, T)$

$$-\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \frac{1}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

En passant à l'exponentielle :  $V^{\gamma-1}T = V_0^{\gamma-1}T_0$

En jouant avec l'équation d'état des gaz parfaits, on trouve deux autres relations (faites les calculs pour vous entraîner)

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = T_0^\gamma P_0^{1-\gamma}$$

$$PV^\gamma = P_0 V_0^\gamma$$

Ces relations s'appellent les relations/lois de Laplace.

### Lois de Laplace

Lors d'une transformation adiabatique avec équilibre mécanique à tout instant avec le milieu extérieur et équilibre thermique interne à tout instant, un système fermé modélisé par un gaz parfait de coefficient de Laplace  $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ , constant suit les lois polytropiques suivantes

$$PV^\gamma = cte$$

$$V^{\gamma-1}T = Cte$$

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = Cte$$

### Remarques

- L'application des lois de Laplace nécessite que les 5 hypothèses ci-dessous soient vérifiées :
  - ✚ le système est **fermé** ;
  - ✚ le système est un **gaz parfait** (oubliez les liquides et les solides) ;
  - ✚ le coefficient **de Laplace est constant** (vérifié dans les exos, car il est rare de descendre sous les 10K ou de dépasser plusieurs milliers de kelvin) ;
  - ✚ la transformation est **adiabatique** (et surtout pas **isotherme**) ;
  - ✚ il y a équilibre **thermodynamique interne à tout instant et équilibre mécanique avec l'extérieur à tout instant** (une transformation brutale ne suit pas les lois de Laplace).
- La dernière hypothèse est équivalente à la formulation vieillotte : **transformation quasi-statique**. Une hypothèse plus forte, utilisée au chapitre suivant, est **la transformation réversible**, qui implique l'équilibre thermodynamique interne et avec l'extérieur à tout instant.
- Les hypothèses sont restrictives, mais le modèle est tout de même souvent utilisé dans les exercices.

### Application : compression adiabatique lente d'un gaz parfait

On reprend le système de l'application 2, mais on calorifuge les parois. La transformation est alors adiabatique. On ajoute toujours la masse  $m$  petit à petit, de façon à maintenir l'équilibre thermodynamique interne à tout instant.

- 1- Déterminer l'état final du système.
- 2- Déterminer la variation d'énergie interne du système.
- 3- Déterminer le travail des forces de pression. La comparer avec l'expression obtenue au paragraphe. Conclure.



## **Correction**

1- Système : n moles de gaz parfaits de coefficient de Laplace  $\gamma$  supposé constant.

Transformation : adiabatique avec équilibre thermodynamique interne à tout instant (et mécanique avec l'extérieur).

Les cinq hypothèses sont vérifiées, on peut utiliser les lois de Laplace. À l'état final :

$$P_1 V_1^\gamma = P_0 V_0^\gamma \Leftrightarrow V_1 = V_0 \left( \frac{P_0}{P_0 + \frac{Mg}{S}} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

$$\text{et } T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} = T_0^\gamma P_0^{1-\gamma} \Leftrightarrow T_1 = T_0 \left( \frac{P_0}{P_0 + \frac{Mg}{S}} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

2- D'après la première loi de Joule :

$$\Delta U = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_1 - T_0) = \frac{nRT_0}{\gamma - 1} \left( \frac{T_1}{T_0} - 1 \right) = \frac{nRT_0}{\gamma - 1} \left( \left( \frac{P_0}{P_0 + \frac{Mg}{S}} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 \right) = \frac{P_0 V_0}{\gamma - 1} \left( \left( \frac{V_1}{V_0} \right)^{1-\gamma} - 1 \right)$$

Donc

$$\Delta U = \frac{P_0 V_0^\gamma}{\gamma - 1} (V_1^{1-\gamma} - V_0^{1-\gamma})$$

3- D'après le premier principe :  $\Delta \mathcal{E} = W + Q$  or la transformation est adiabatique ( $Q = 0$ ) et le système est macroscopiquement au repos ( $\Delta \mathcal{E}_m = 0$ ), donc :

$$\Delta U = W = \frac{P_0 V_0^\gamma}{\gamma - 1} (V_1^{1-\gamma} - V_0^{1-\gamma})$$

C'est l'expression établie pour le travail des forces de pression pour une transformation polytropique, sans la difficulté du calcul de la primitive (les lois de Laplace sont des lois déjà intégrées). On ne recherchera donc plus jamais le calcul de  $W$  par intégration directe de :  $-P_{ext} dV$  dans le cas de la loi de Laplace.

C'est l'un des rares cas où le premier principe ne sert pas à calculer les transferts thermiques, mais à calculer les travaux des forces de pression.

## **Application du premier principe au changement de phase : enthalpie de changement de phase**

**Exemple** : Plaçons un cube de glace, de masse  $m$ , dans une casserole.

Plaçons cette casserole sur le feu, ce qui constituera un thermostat à  $T = T_0$ .

La pression extérieure reste constante.

La transformation est adiabatique.

On négligera les transferts thermiques avec l'extérieur.

Appliquons le premier principe pour les transformations monobares à la glace :

Tant qu'il n'y a que de la glace :  $\Delta H = Q$  ; et  $\Delta H = C_p \Delta T$

Le transfert thermique sert à réchauffer le cube de glace.

Lorsque  $T$  atteint  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la glace commence à fondre. On a toujours :  $\Delta H = Q$  : mais cette fois, l'expression de  $\Delta H$  est inconnue. Ce n'est plus  $\Delta H = C_p \Delta T$  car tant que le système est diphasé,  $\Delta T = 0$ .

Il y a transfert thermique, mais celui-ci ne sert pas à augmenter la température du système, mais le faire changer d'état !

Notons  $Q_\ell$  la quantité de chaleur nécessaire pour liquéfier toute la glace. Cette chaleur sert à deux choses :

- rompre les liaisons faibles existant dans la glace ;
- compenser le travail des forces de pression dû au changement de volume du système au cours de son changement de phase.

Cette quantité de chaleur est appelée enthalpie de changement de phase.

On utilisera en général la quantité intensive enthalpie massique de changement de phase ou chaleur latente.

### Définition

On appelle enthalpie massique de changement de phase ou chaleur latente massique, notée  $\ell$ , la quantité de transfert thermique ou chaleur, transférée à une unité de masse de corps pur pour le faire passer d'une phase 1 à une phase 2, à  $T$  et  $P$  fixées :

$$X_{(\phi_1)} \rightarrow X_{(\phi_2)} : \ell_{1 \rightarrow 2} = \Delta h_{1 \rightarrow 2} = h_2 - h_1 \text{ en } J \cdot kg^{-1}$$

### Remarques

- ✚  $\ell$  est la quantité de transfert thermique qu'il faut fournir pour passer un kilogramme de corps d'une phase 1 à une phase 2 de manière monobare.  
C'est également la quantité de transfert thermique qu'il faut retirer au kilogramme de corps pour le faire passer de la phase 2 à une phase 1 de manière monobare.

$$\ell_{1 \rightarrow 2} = -\ell_{2 \rightarrow 1}$$

- ✚ L'enthalpie massique de changement d'état  $\ell$  dépend de la température.
- ✚ Interprétation physique : l'enthalpie massique de changement de phase est l'énergie qu'il faut fournir pour briser les liaisons fortes (métaux, solides covalents...) ou faibles (eau, diode, glace carbonique...) et pour vaincre le travail des forces de pression lorsque le changement de phase s'accompagne d'une variation de volume.
- ✚ En général :  $\ell_{S \rightarrow L}(P_1) < \ell_{L \rightarrow V}(P_1)$  (on casse plus de liaisons et le volume augmente plus dans le second cas).

### Application : Énergie à fournir pour vaporiser de la glace d'eau

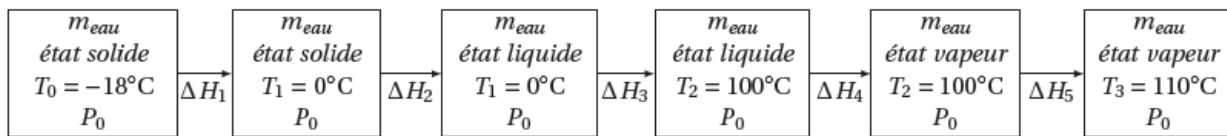
- 1- Quelle quantité de chaleur faut-il fournir à un kilogramme de glace sous forme de glace à  $T = -18\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour le vaporiser et le porter à  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ . On donne :  $c_{p,S} = 2,1\text{ kJ} \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$  ;  $c_{p,l} = 4,2\text{ kJ} \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$  ;  $c_{p,v} = 1,4\text{ kJ} \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$  ;  $\ell_{S \rightarrow L} = 336\text{ kJ} \cdot kg^{-1}$  ;  $\ell_{L \rightarrow V} = 2250\text{ kJ} \cdot kg^{-1}$  ;
- 2- La plaque chauffante fournit une puissance de :  $2,0\text{ kW}$ . Combien de temps faut-il pour vaporiser le cube de glace.

### Solution

- 1- Définissons d'abord le système : le kilogramme d'eau initialement sous forme de glace.

Précisons la nature de la transformation : il s'agit d'un chauffage monobare, car il s'effectue à l'air libre. Il s'accompagnera de changements de phase.

On dessinera toujours un organigramme représentant la transformation et les différents états d'équilibre interne.



D'après le premier principe pour les transformations monobares :  $\Delta H = Q_P$ .

Or, l'enthalpie est une fonction d'état, donc :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

La glace d'eau est une phase condensée idéale, de même pour l'eau liquide, donc :

$$\Delta H_1 = m_{eau} c_{P,S}(T_1 - T_0) \text{ et } \Delta H_3 = m_{eau} c_{L,S}(T_2 - T_1)$$

D'après la seconde loi de Joule appliquée à la vapeur d'eau :  $\Delta H_5 = m_{eau} c_{P,V}(T_3 - T_2)$

Par définition de l'enthalpie de changement de phase :  $\Delta H_2 = m_{eau} \ell_{S \rightarrow L}$  et  $\Delta H_4 = m_{eau} \ell_{L \rightarrow V}$

Finalement :

$$Q_P = m_{eau} [c_{P,S}(T_1 - T_0) + \ell_{S \rightarrow L} + c_{L,S}(T_2 - T_1) + \ell_{L \rightarrow V} + c_{P,V}(T_3 - T_2)] = 3,1 \times 10^6 \text{ J}$$

On constate que l'étape la plus énergivore est la vaporisation de l'eau liquide.

2- Par définition de la puissance :

$$\mathcal{P} = \frac{Q_P}{\Delta t} \Leftrightarrow \Delta t = \frac{Q_P}{\mathcal{P}} = 1,5 \times 10^3 \text{ s}$$

25 minutes, cela peut paraître un peu long, mais il s'agit de vaporiser toute l'eau ! Ce que jamais on ne fait dans une cuisine. De plus, on néglige les pertes vers l'extérieur. Ce temps est au contraire très sous-estimé.

### Enthalpie massique d'un corps pur diphasé

Soit  $h$  l'enthalpie massique d'un corps pur diphasé à la pression  $P_{sat}(T)$  et à la température  $T$ .

Soient  $h_\ell$  et  $h_v$  les enthalpies massiques de la phase liquide et de la phase gazeuse dans les mêmes conditions.

L'enthalpie massique  $h$  est une moyenne pondérée des enthalpies massiques  $h_\ell$  et  $h_v$ .

En effet, l'enthalpie étant une grandeur extensive

$$H = H_\ell + H_v \Leftrightarrow mh = m_\ell h_\ell + m_v h_v$$

Où  $H$ ,  $H_\ell$  et  $H_v$  sont les enthalpies du système, de la phase liquide et de la phase gazeuse respectivement ;  $m$ ,  $m_\ell$  et  $m_v$  sont les masses du système, de la phase liquide et de la phase gazeuse respectivement. D'où :

$$h = x_\ell h_\ell + x_v h_v$$

où  $x_\ell$  et  $x_v$  sont les titres en liquide et en vapeur.

Par un calcul similaire au chapitre précédent, sur le diagramme de  $p, h$ , on obtient la loi des moments.

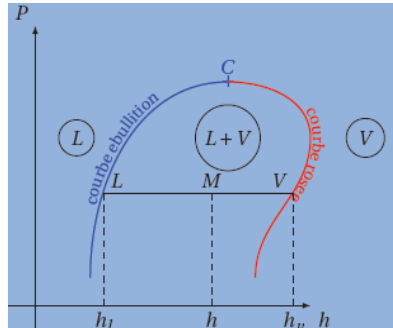
### Loi des moments

Soit un corps pur sous deux phases : liquide et vapeur. Soient  $x_v$  le titre en vapeur,  $x_\ell$  le titre en liquide.

Soient  $h_v$  et  $h_\ell$  l'enthalpie massique de la phase vapeur et de la phase liquide respectivement. Soit  $h$  enfin l'enthalpie massique du mélange. Les titres s'obtiennent par la loi des moments :

$$x_\ell = \frac{h - h_v}{h_v - h_\ell} = \frac{MV}{VL} \text{ et } x_v = \frac{h - h_\ell}{h_v - h_\ell} = \frac{LM}{LV}$$

Avec l'enthalpie massique de vaporisation :  $\ell_{L \rightarrow V} = h_v - h_\ell$ .



### Application du premier principe à la calorimétrie

#### But de la calorimétrie

La calorimétrie est un domaine d'étude visant à mesurer des capacités thermiques, des enthalpies de changement de phase ou des enthalpies standard de réaction chimique (programme de spé).

#### Un calorimètre : un récipient calorifugé

##### Définition

On appelle calorimètre un récipient calorifugé, équipé d'un thermomètre, dans lequel s'effectue des transformations monobares.

**Remarque** : les transferts thermiques se font entre les différentes parties du système, mais pas avec l'extérieur.

#### Principe de la calorimétrie

Dans un calorimètre de capacité thermique  $C$  et température initiale  $T_0$  connues, on introduit un corps de température  $T_1$  connue mais de capacité thermique  $C_1$  inconnue.

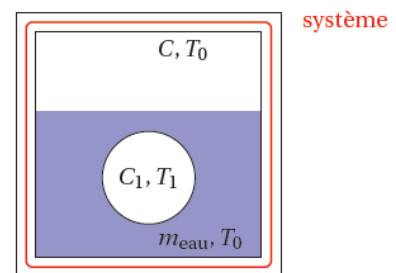
En mesurant la température à l'équilibre dans le calorimètre, on peut remonter à la **capacité thermique inconnue**.

Dans la suite, on propose d'abord les deux types d'exercices sur la calorimétrie que vous croiserez.

#### Exercice type 1 : mesure de la capacité thermique d'un objet

**But** : mesurer une capacité thermique inconnue

Manipulation : méthode dite des mélanges Dans un calorimètre de capacité thermique  $C$  connu, on introduit une masse  $m_{\text{eau}}$  d'eau liquide, de capacité thermique massique :  $c_{\text{eau}} = 4,2 \text{ KJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  à la température  $T_0$ . On attend l'équilibre thermodynamique.



À l'instant  $t = 0$ , on introduit dans le calorimètre un objet, de capacité thermique  $C_1$ , à la température  $T_1$ .

On attend l'équilibre, puis on mesure la température finale  $T_F$ .

**Démonstration** : Détermination de la capacité thermique  $C_1$ .

Le calorimètre est **calorifugé**, la transformation est **adiabatique**.

Elle est aussi monobare par définition.

Appliquons **le premier principe** pour les transformations monobare au système {calorimètre+eau+ objet}

$$\Delta H = 0$$

Par **extensivité** de l'enthalpie :

$$\Delta H = \Delta H_{cal} + \Delta H_{eau} + \Delta H_{objet}$$

$$C(T_F - T_0) + m_{eau}c_{eau}(T_F - T_0) + C_1(T_F - T_1) = 0$$

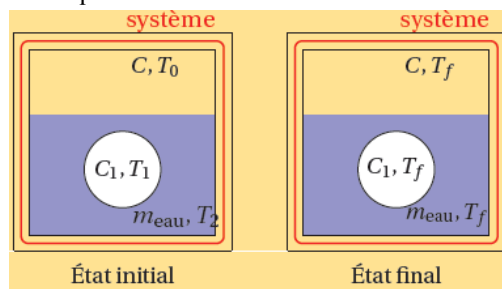
D'où :

$$C_1 = -(C + m_{eau}c_{eau}) \frac{T_F - T_0}{T_F - T_1}$$

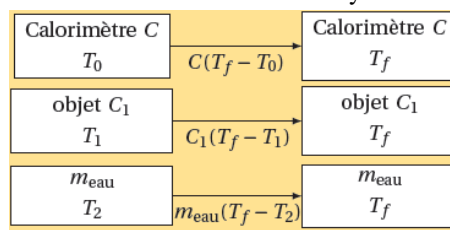
### **Méthode : Détermination d'une capacité thermique par la méthode des mélanges**

1- Je fais un schéma du système à l'état initial et à l'état final ;

Le système est en général constitué de la paroi intérieur du calorimètre, de ses accessoires, des volumes d'eau introduits et de l'objet dont on cherche la capacité thermique.



2- je fais un schéma synoptique présentant les différents états des sous-systèmes ainsi que leurs variations d'enthalpie ;



On divise le système en autant de parties qu'il y a de températures initiales.

3- j'écris le premier principe monobare ; La transformation, dans le calorimètre, est adiabatique, donc :  $\Delta H = 0$ .

4- j'utilise l'extensivité de l'enthalpie en distinguant les variations d'enthalpie des sous-systèmes ;  $\Delta H = \sum_i \Delta H_i$ .

5- j'utilise la propriété que l'enthalpie est une fonction d'état pour déterminer la variations d'enthalpie de chaque sous-système ; On utilisera les lois de Joules pour les gaz parfaits, ou l'analogie pour les phases condensées :  $\Delta H_i = C_{p,i}(T_f - T_i)$ .

6- j'isole la capacité thermique et vérifie son ordre de grandeur.

On rappelle que les capacités thermiques molaires sont toutes de l'ordre de R.

### **Mesure d'une capacité thermique molaire**

On utilise la méthode des mélanges. Dans un vase calorimétrique supposé imperméable aux échanges thermiques avec l'extérieur, de capacité calorifique notée K, on place une masse d'eau  $m_1 = 0,1 \text{ kg}$  de capacité thermique massique  $c_{eau}$ . On attend l'équilibre. On mesure la température  $\theta_1 = 10^\circ\text{C}$ .

On ajoute une masse  $m_2 = 0,15 \text{ kg}$  d'eau à la température  $\theta_2 = 60^\circ\text{C}$ . On attend l'équilibre. On mesure la température finale  $\theta_F = 35,9^\circ\text{C}$ .

La capacité thermique massique  $c_{eau}$  de l'eau vaut :  $4185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

1- Déterminer l'expression de la capacité thermique  $K$  du vase calorimétrique, en fonction des masses  $m_1$ ,  $m_2$  et des températures  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  et  $\theta_F$ .

2- Déterminer la masse d'eau  $\mu$  possédant la même capacité thermique que le vase calorimétrique.

On assimilera par la suite le calorimètre à cette masse d'eau  $\mu$ .

Dans le vase calorimétrique, on place une masse d'eau  $M = 0,1 \text{ kg}$  à la température  $\theta'_1 = 10^\circ\text{C}$ , puis on introduit une masse  $m = 6,0 \times 10^{-2} \text{ kg}$  de fer, de capacité thermique massique  $c_{fer}$  (masse molaire  $56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), préalablement porté à la température  $\theta'_F = 23,4^\circ\text{C}$ . Lorsque l'équilibre thermique est atteint, la température de l'ensemble vaut ;

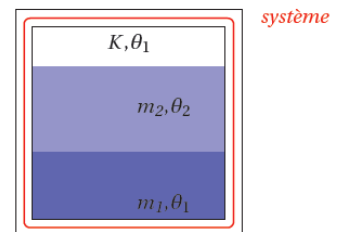
3- Déterminer l'expression de la capacité thermique  $c_{fer}$  du métal.

4- En déduire sa capacité thermique molaire.

### Solution

1- Appliquons le premier principe pour les transformations monobares au système  $\{m_1 + m_2 + \text{vase calorimétrique}\}$ .

$\Delta H = 0$  : car la transformation est adiabatique



L'enthalpie est une grandeur extensive, donc :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{cal}$$

Les trois sous-systèmes sont assimilés à des phases condensées idéales :

$$\Delta H_1 = m_1 c_{eau} (\theta_F - \theta_1) ; \Delta H_2 = m_2 c_{eau} (\theta_2 - \theta_F) ; \Delta H_{cal} = K (\theta_F - \theta_1)$$

On isole  $K$  (attention à tous passer en kelvin) :

$$K = \frac{m_1 c_{eau} (\theta_F - \theta_1) + m_2 c_{eau} (\theta_2 - \theta_F)}{\theta_F - \theta_1} = 1,65 \text{ KJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

2- Déterminons la masse d'eau équivalente au vase :

$$K = \mu c_{eau} \Leftrightarrow \mu = \frac{K}{c_{eau}} = 40 \text{ g}$$

3- Appliquons le premier principe pour les transformations monobares au système  $\{M + \text{vase calorimétrique} + \text{métal}\}$ .

$\Delta H = 0$  : car la transformation est adiabatique

L'enthalpie est une grandeur extensive, donc :

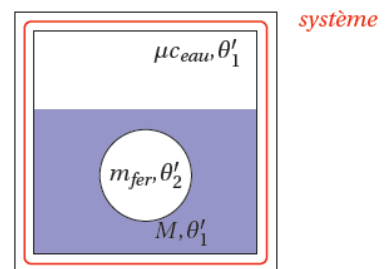
$$\Delta H = \Delta H_{eau} + \Delta H_{cal} + \Delta H_{fer}$$

Les trois sous-systèmes sont assimilés à des phases condensées idéales :

$$\Delta H_{eau} + \Delta H_{cal} = (M + \mu) c_{eau} (\theta'_F - \theta'_1) ; \Delta H_{fer} = m c_{fer} (\theta'_F - \theta'_2)$$

On isole  $c_{fer}$  :

$$c_{fer} = \frac{(M + \mu) c_{eau} (\theta'_F - \theta'_1)}{m (\theta'_F - \theta'_2)} = 0,44 \text{ KJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$



4- On en déduit la capacité thermique molaire

$$C_{m,fer} = M(Fe) c_{fer} = 24,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$