

# FORMULAIRE PREMIER PRINCIPE

## Premier principe de la thermodynamique

À tout système à l'équilibre thermodynamique on peut associer une **fonction d'état extensive**  $U$  appelée énergie interne.

Lors d'une transformation quelconque d'un système **fermé**, d'un état d'équilibre (1) vers un état d'équilibre (2), on a

$$\Delta(E_{c,\text{macro}} + U) = \Delta E_{c,\text{macro}} + \Delta U = W + Q$$

$W$  et  $Q$  correspondent aux deux modes de transfert d'énergie :

- $W$  travail des forces extérieures
- $Q$  transfert thermique

Cas où une partie du travail est due à des forces extérieures conservatives :

$$\Delta(E_{c,\text{macro}} + E_{p,\text{ext}} + U) = W_{n.c} + Q$$

avec  $W_{n.c}$  le travail des forces non conservatives.

## Premier principe appliqué à un système macroscopiquement au repos

$$\Delta U = W + Q$$

*Sauf mention contraire, on se placera toujours dans le cas où  $E_{c,\text{macro}}$  est négligeable.*

## Transformation isochore

S'il n'y a pas de travail autre que celui des forces de pression alors, pour une transformation isochore  $\Delta V = 0$  et  $W = 0$ . D'où

$$\Delta U = Q_V$$

À volume constant, le transfert thermique reçu par le système correspond à sa variation d'énergie interne.

## Fonction d'état enthalpie

On pose

$$H = U + PV$$

$H$  est une fonction d'état extensive, homogène à une énergie.

Pour une transformation :

- monobare ( $P_{\text{ext}} = \text{cte}$ ) avec  $P_1 = P_2 = P_{\text{ext}}$
- où seules les forces de pression travaillent

ou une transformation

- isobare
- où seules les forces de pression travaillent

$$\Delta H = Q_P.$$

À pression constante, le transfert thermique reçu par le système correspond à sa variation d'enthalpie.

S'il existe un travail  $W_u$  autre que celui des forces de pression alors :  $\Delta H = Q_P + W_u$

**Capacité thermique à volume constant :**  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

À volume constant :  $dU = C_V dT = nC_{V_m} dT = m_{\text{sys}} c_V dT$

$C_{V_m}$  capacité thermique molaire à volume constant (en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )

$c_V$  capacité thermique massique à volume constant (en  $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ )

**Capacité thermique à pression constante :**  $C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$

À pression constante :  $dH = C_P dT = nC_{P_m} dT = m_{\text{sys}} c_P dT$

$C_{P_m}$  capacité thermique molaire à pression constante (en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )

$c_P$  capacité thermique massique à pression constante (en  $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ )

## Cas du gaz parfait

Équation d'état :  $PV = nRT$

L'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépendent que de la température :

$$U = U(T)$$

$$H = H(T)$$

Relation de Mayer :  $C_{P_m} - C_{V_m} = R$

Si on pose  $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{P_m}}{C_{V_m}} = \frac{c_P}{c_V}$  alors  $C_{V_m} = \frac{R}{\gamma - 1}$  et  $C_{P_m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$ .

Puisque  $H$  et  $U$  ne dépendent que de  $T$ , on peut **toujours** écrire pour un gaz parfait :

$$dU = C_V dT = nC_{V_m} dT = n \frac{R}{\gamma - 1} dT$$

$$dH = C_P dT = nC_{P_m} dT = n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} dT$$

Si les capacités thermiques  $C_P$  et  $C_V$  (et donc  $\gamma$ ) sont constantes dans le domaine de température  $[T_1, T_2]$  :

$$\begin{aligned} \Delta U &= C_V \Delta T = nC_{V_m} \Delta T = n \frac{R}{\gamma - 1} \Delta T \\ \Delta H &= C_P \Delta T = nC_{P_m} \Delta T = n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \Delta T \end{aligned}$$

**Cas particulier du gaz parfait monoatomique :**

$$U = \frac{3}{2} nRT$$

$$C_{V_m} = \frac{3}{2} R \text{ indépendante de la température}$$

$$C_{P_m} = \frac{5}{2} R \text{ indépendante de la température.}$$

$$\gamma = \frac{5}{3} \text{ indépendant de la température.}$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} nR \Delta T \quad \text{et} \quad \Delta H = \frac{5}{2} nR \Delta T$$

**Cas particulier du gaz parfait diatomique :**

Dans un large domaine de température ( $T_r \ll T \ll T_v$ ) on peut considérer  $C_{V_m}$  et  $C_{P_m}$  constants avec

$$C_{V_m} = \frac{5}{2} R$$

$$C_{P_m} = \frac{7}{2} R$$

$$\gamma = \frac{7}{5} = 1,4 \text{ (correspond au } \gamma \text{ de l'air).}$$

$$\Delta U = \frac{5}{2} nR \Delta T \quad \text{et} \quad \Delta H = \frac{7}{2} nR \Delta T$$

**Lois de Laplace :**

Pour une transformation **adiabatique quasistatique** d'un **gaz parfait**, durant laquelle seules les forces de pression travaillent, on aura, en supposant  $\gamma$  constant :

$$PV^\gamma = Cte$$

$$TV^{\gamma-1} = Cte$$

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

**Travail reçu par un gaz parfait au cours d'une transformation adiabatique**

$$W = \Delta U = nC_{V_m}(T_2 - T_1) = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

## Cas d'une phase condensée idéale

Pour une phase condensée idéale (indilatable  $\alpha = 0$  et incompressible  $\chi_T = 0$ ) le volume est constant  $V = nV_m$  et l'énergie interne ne dépend que de  $T$  :  $U = U(T)$ . De plus :

$$H \simeq U$$

On confondra les deux fonctions d'états, ainsi que les capacités thermiques à volume et à pression constante :

$$C_P \simeq C_V \simeq C$$

Ainsi, pour une phase condensée :

$$dH = dU = C dT = nC_m dT = m_{\text{sys}} c dT$$

Si la capacité thermique reste constante dans le domaine de température considéré :

$$\Delta H = \Delta U = C \Delta T = nC_m \Delta T = m_{\text{sys}} c \Delta T$$

---

## Enthalpie de changement d'état

On définit  $\Delta h_{1 \rightarrow 2}$  l'**enthalpie massique de changement d'état** de la phase (1) à la phase (2) par

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

avec

$h_1(T)$  enthalpie massique du corps pur dans la phase (1) à la température  $T$ , et à la pression d'équilibre  $P_{eq}(T)$

$h_2(T)$  enthalpie massique du corps pur dans la phase (2) à la température  $T$ , et à la pression d'équilibre  $P_{eq}(T)$

Compte-tenu de l'extensivité de l'enthalpie si une masse  $m$  quelconque passe de la phase (1) à  $(T, P_{eq}(T))$  à la phase (2) à  $(T, P_{eq}(T))$

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