

## Leçon III. Premier principe de la thermodynamique.

### III.1. Définition

Rappelons-nous de l'expression obtenue par application du théorème de l'énergie cinétique sur un système macroscopique. Nous avons obtenu l'expression de **la variation de l'énergie totale du système** noté  $\Delta \mathcal{E}$  soit

$$\Delta \mathcal{E} = W_{NC}^{int} + W_{NC}^{ext}.$$

On avait identifié les différents travaux des forces non conservatives de telle manière que

$$W_{NC}^{int} = Q \quad \text{et} \quad W_{NC}^{ext} = W$$

les travaux non conservatifs des forces internes appliquées sur le système correspondent au **transfert thermique** de l'extérieur vers l'intérieur, aussi appelé **chaleur** et noté  $Q$ ; et que les travaux non conservatifs des forces externes appliquées sur le système correspondent au **transfert d'énergie mécanique** de l'extérieur vers l'intérieur, aussi appelé simplement **travail** et noté  $W$ , soit

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

Il s'agit **du premier principe de la thermodynamique**.

On a également vu que l'on pouvait séparer l'énergie totale du système en différentes contributions

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p^{ext} + U$$

avec  $\mathcal{E}_c^M$  l'énergie cinétique de l'ensemble du système,  $\mathcal{E}_p^{ext}$  l'énergie potentiel du système et  $U$  l'énergie interne du système qui correspond à la somme des énergies cinétiques des particules constituant le système et des énergies potentielles des particules.

Généralement dans une étude thermodynamique on considère des systèmes immobiles dans leur référentiel d'étude et non soumis à des champs externes, donc avec des énergies potentielles nulles, soit

$$\mathcal{E} = U$$

soit

$$\Delta U = Q + W.$$

Ceci constitue **le premier principe de la thermodynamique dans les cas usuels** d'études thermodynamiques.

On peut le transcrire pour des variations infinitésimales de l'énergie interne  $dU$  d'un système au cours d'une transformation, telle que

$$dU = \delta Q + \delta W$$

avec  $dU$  une différentielle car  $U$  est une grandeur d'état, donc une quantité relative au système, qui ne dépend que de l'état initial et l'état final de celui-ci; et  $\delta Q$  et  $\delta W$  les transferts d'énergies thermique et mécanique élémentaires qui dépendent de la manière dont la transformation est menée.

Seules les grandeurs d'état peuvent être écrites avec  $\Delta$  ou  $d$  qui témoignent d'une variation. Les transferts d'énergie sont écrits sans  $\Delta$ , et les transferts infinitésimaux sont écrits avec  $\delta$ .

En général, le premier principe nous permet d'obtenir la valeur du transfert thermique  $Q$  au cours d'une transformation, ou d'obtenir la variation de l'énergie interne au cours de la transformation.

### III.1.a Transformations impliquant uniquement les forces de pression

Dans ce cas le premier principe

$$\delta U = \delta Q + \delta W$$

devient

$$\delta U = Q - P_{ext}dV.$$

### III.1.b Premier principe pour un gaz parfait

On sait que dans le cas d'un gaz parfait, l'énergie interne ne dépend que de la température, soit

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT}$$

on peut donc écrire dans ce cas que

$$dU = C_V dT$$

soit

$$C_V dT = \delta Q + \delta W.$$

### III.1.c Premier principe pour une phase indilatable et incompressible soumise uniquement à des forces de pression

Dans le cas d'une phase indilatable et incompressible, comme le volume ne varie ni sous l'effet de la pression ni de la température, la variation de l'énergie interne d'un tel système ne dépend pas de son  $V$ , mais il peut dépendre de sa température  $T$  ou de sa pression. On a admis qu'une variation de pression, en plus d'être sans influence sur le volume du système (il est incompressible), était aussi sans influence sur les autres grandeurs d'états du système, donc sans influence sur son énergie interne. Ainsi, comme dans le cas du gaz parfait, on peut écrire

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT}$$

on peut donc écrire dans ce cas que

$$dU = C_V dT$$

soit

$$C_V dT = \delta Q + \delta W.$$

On voit donc que pour les gaz parfaits ou les phases indilatables et incompressibles, le premier principe nous permet de déterminer la capacité thermique à volume constant si  $\delta Q$  peut être mesuré, ou d'obtenir  $\delta Q$  si la capacité thermique à volume constant est connue.

## III.2. Calculs du transfert thermique

### III.2.a Échauffement isochore d'un système uniquement soumis aux forces de pression

Au cours de cette transformation, il n'y a pas d'autres forces que les forces de pression, donc le travail  $W$  correspond aux travaux des forces de pression.

Or, pour une transformation isochore, le volume du système est défini tout au long de la transformation et il ne varie pas  $\Delta V = 0$ , ainsi le travail des forces de pression est nul

$$W = -P_{ext}\Delta V = 0.$$

D'après le premier principe de la thermodynamique, il vient que

$$\Delta U = Q \quad \text{ou} \quad dU = \delta Q.$$

En général, la variation de l'énergie interne d'un système dépend de sa température  $T$ , de son volume  $V$  et de sa pression  $P$ .

**Dans le cas d'un gaz parfait ou d'une phase indilatable et incompressible**, l'énergie interne n'est pas affectée par la variation de volume ou de pression du système, il vient que

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT}$$

soit

$$dU = C_V dT$$

avec  $C_V$  la capacité thermique du système à volume constant.

Ainsi, **dans le cas d'un gaz parfait ou d'une phase condensée indilatable et incompressible** on peut calculer la variation d'énergie interne au cours d'une transformation en fonction de  $C_V$ , soit

$$\int_i^f dU = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT$$

et si  $C_V$  du système ne dépend pas de la température, il vient que

$$\Delta U = C_V \Delta T$$

donc

$$Q = C_V \Delta T.$$

Ainsi, **au cours d'une transformation isochore d'un gaz parfait ou d'une phase condensée indilatable et incompressible**, si on connaît la capacité thermique à volume constant, on peut obtenir la valeur du transfert de l'énergie thermique en mesurant la variation de température du système entre l'état initial et final.

Dans le même cas, si on peut mesurer le transfert d'énergie  $Q$ , alors on peut calculer la capacité thermique à volume constant du système en mesurant la variation de température du système entre l'état initial et final.

### III.2.b Échauffement isobare d'un système uniquement soumis aux forces de pression

On considère que le système thermodynamique est l'ensemble gaz et piston.

Comme la transformation est isobare, la pression du système est constante :  $P_i = P_f = P = \text{cst}$ .

De plus comme la paroi du système est déformable grâce au piston, les pressions initiale finale du système sont égales à la pression extérieure, soit  $P_i = P_f = P_{\text{ext}}$ .

Il vient donc que la pression externe est constante

$$P_i = P_f = P = \text{cst} \quad \text{or} \quad P_i = P_f = P_{\text{ext}} \quad \text{donc } P_{\text{ext}} = \text{cst}.$$

Comme le système est uniquement soumis aux forces de pression, le premier principe est

$$dU = \delta Q - P_{\text{ext}} dV.$$

**Dans le cas d'un gaz parfait ou d'une phase indilatable et incompressible**, on peut exprimer la variation de l'énergie interne en fonction de la capacité thermique à volume constante du système, soit

$$C_V dT = \delta Q - P_{\text{ext}} dV.$$

Le transfert thermique élémentaire est donc

$$\delta Q = C_V dT + P_{\text{ext}} dV.$$

Dans le cas d'une phase indilatable et incompressible la variation élémentaire du volume est nul donc le transfert thermique est  $\delta Q = C_V dT$ , soit le même que dans le cas d'un échauffement isochore uniquement soumis aux forces de pression pour ce système.

Le transfert thermique est donc, **dans le cas d'un gaz parfait**

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT + \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$$

comme la pression extérieure est constante, et si  $C_V$  du système ne dépend pas de la température, il vient que

$$Q = C_V \Delta T + P_{ext} \Delta V$$

avec  $\Delta T = T_f - T_i$  et  $\Delta P = P_f - P_i$ .

On voit que dans le cas d'une transformation isobare d'un gaz parfait uniquement soumis aux forces de pression, le système **reçoit de l'énergie sous forme de chaleur s'il y a augmentation de température, mais également compression du système.**

De manière opposée, **le système perd de l'énergie sous forme de chaleur s'il y a diminution de température, mais également dilatation du système.**

### III.3. La fonction d'état enthalpie

#### III.3.a Démonstration

Considérons une transformation monobare d'un système avec équilibre mécanique uniquement à l'état initial et à l'état final.

Comme la transformation est monobare, la pression extérieure est constante  $P_{ext} = \text{cst}$ .

De plus, comme il y a équilibre mécanique au début et à la fin de la transformation, les pressions initiale et finale du système sont égales à la pression extérieure, soit  $P_i = P_f = P_{ext}$ .

Le travail des forces de pression est donc

$$W = -P_{ext} \Delta V = -P_{ext} (V_f - V_i) = -P_{ext} V_f + P_{ext} V_i$$

comme  $P_{ext} = P_i = P_f$ , on peut écrire que

$$W = -P_f V_f + P_i V_i$$

qu'on peut récrire

$$W = -\Delta(PV).$$

On peut écrire le premier principe dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique aux états initial et final de telle manière que

$$\Delta U = Q + W + W_{autre} = Q + \Delta(PV) + W_{autre}$$

avec  $W_{autre}$  les travaux des forces externes non conservatives différentes des forces de pression.

Il vient que

$$\Delta U + \Delta(PV) = Q + W_{autre}$$

soit

$$\Delta(U + PV) = Q + W_{autre}.$$

Comme la somme des termes entre parenthèse est précédée par un  $\Delta$ , cette somme correspond à une grandeur d'état qui définit le système à l'état d'équilibre. Si on la note  $H$  il vient que

$$\Delta H = Q + W_{autre}.$$

## ♥ Définition

Pour un système subissant une transformation monobare, avec équilibre mécanique dans l'état initial et l'état final, le premier principe usuel s'écrit sous la forme

$$\Delta H = Q + W_{\text{autre}}$$

et sans forces différentes de forces de pression

$$\Delta H = Q.$$

$H$  est une grandeur d'état appelé **enthalpie** du système. Elle est homogène à une énergie et est extensive et additive.

Elle est liée à l'énergie interne d'un système de telle manière que

$$H = U + PV.$$

La variation d'énergie interne  $\Delta U$  permet d'obtenir directement la valeur du transfert thermique  $Q$  dans le cas de **transformations isochore uniquement soumis aux forces de pression**.

De la même manière, la variation d'enthalpie  $\Delta H$  permet d'obtenir directement la valeur du transfert thermique  $Q$  dans le cas de **transformations monobares uniquement soumis aux forces de pression avec équilibre mécanique aux états finale et initial**.

## III.3.b Capacité thermique à pression constante

De la même manière qu'on a introduit une grandeur donnant la variation d'énergie interne en fonction de la variation de température du système à volume constant, soit **la capacité thermique à volume constant**

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

on peut introduire une grandeur donnant la variation d'enthalpie en fonction de la variation de température du système à pression constante, soit **la capacité thermique à pression constante** notée  $C_P$

## ♥ Définition

On appelle **capacité thermique à pression constante** d'un système fermé la grandeur  $C_P$  telle que

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

avec  $C_P$  en  $\text{J.K}^{-1}$ .

La capacité thermique est une grandeur extensive et additive.

 **Nota bene**

Les expressions de  $C_V$  et  $C_P$  font intervenir des dérivées partielles, on ne peut donc pas utiliser ces dérivées partielles comme des dérivées droites ou des rapports de différentielles.

Néanmoins, pour quelques systèmes particuliers, ces dérivées partielles s'identifient à des dérivées droites car les grandeurs  $U$  et  $H$  ne dépendent que de la température. Ce qui permet d'écrire, **uniquement dans pour ces cas particuliers**

$$dU = C_V dT \quad \text{et} \quad dH = C_P dT.$$

• **Cas du gaz parfait**

Dans le cas du gaz parfait on peut écrire que

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial (U + PV)}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + \left( \frac{\partial PV}{\partial T} \right)_P.$$

On sait que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température, donc la première dérivée partielle s'identifie à une dérivée droite, qui n'est autre que  $C_V$ .

De plus, en utilisant la loi des gaz parfait on sait que  $PV = nRT$ , soit

$$C_P = \frac{dU}{dT} + \left( \frac{\partial nRT}{\partial T} \right)_P = C_V + \left( \frac{\partial nRT}{\partial T} \right)_P$$

$n$  et  $R$  étant des constantes, la deuxième dérivée partielle s'identifie à une dérivée droite

$$C_P = C_V + nR \frac{dT}{dT} = C_V + nR.$$

On obtient une relation caractéristique des gaz parfaits nommée **relation de Mayer**

$$C_P - C_V = nR.$$

Généralement, pour un gaz parfait, on donne également, le rapport de ses capacités thermiques noté  $\gamma$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}.$$

 **Application 1**

- **Déterminer**  $\gamma$  pour un gaz parfait monoatomique :  $C_V = \frac{3}{2}nR$ .
- **Déterminer**  $\gamma$  pour un gaz parfait diatomique à molécules rigides :  $C_V = \frac{5}{2}nR$ .
- **Déterminer**  $\gamma$  pour un gaz parfait diatomique à molécules non rigides :  $C_V = \frac{7}{2}nR$ .

• **Cas de phases condensées indilatables et incompressibles**

Pour ces corps, on a vu que l'énergie interne molaire était fonction uniquement de la température, soit  $U_m(T)$ . On ne peut pas dire la même chose de l'enthalpie molaire

$$H_m = U_m(T) + PV_m$$

qui dépend explicitement de la pression (le volume molaires des phases condensées indilatables et incompressibles étant constant).

Cependant, la variation d'enthalpie molaire correspondant à une variation de pression  $\Delta P$  est telle que

$$\Delta H_m = (U_m(T) + P_f V_m) - (U_m(T) + P_i V_m) = \Delta P V_m.$$

Cette variation dépend donc de la valeur du volume molaire des phases condensées indilatables et incompressibles qui, on l'a vu, est d'un ordre de grandeur 1000 plus faibles que celui des gaz. Dans le cadre du programme, on pourra donc négliger la variation d'enthalpie molaire correspondant à une variation de pression, et donc considérer que **l'enthalpie molaire d'une phase condensée indilatable et incompressible ne dépend que de la température  $H_m(T)$** . Ainsi

$$dH_m = dU_m(T) + dPV_m \approx dU_m(T).$$

Si  $H_m$  ne dépend que de  $T$  on peut écrire que  $dH_m = C_{P,m}dT$ , et comme a vu que pour une phase condensée indilatable et incompressible  $dU_m = C_{V,m}dT$ , il vient que

$$C_{P,m}dT \approx C_{V,m}dT$$

$$C_{P,m} \approx C_{V,m}.$$

**Pour une phase condensée indilatable et incompressible les capacités thermiques molaires sont pratiquement égales.**

---

## Synthèse

---

### Connaissances

- Bilan d'énergie.
- Enthalpie d'un système. Capacité thermique à pression constante dans le cas du gaz parfait et d'une phase condensée incompressible et indilatable.

### Savoir-faire

- **Conduire un bilan d'énergie** sur un système modélisé par un gaz parfait ou par une phase condensée incompressible et indilatable.
- **Exprimer** le premier principe sous forme de bilan l'enthalpie dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et dans l'état final.
- **Exprimer** l'enthalpie  $H_m(T)$  du gaz parfait à partir de l'énergie interne.