

Premier principe de la thermodynamique

« [Thermodynamics] 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

I Énoncé du premier principe	3
I/A Énoncé général	3
I/B Première loi de JOULE	3
I/C Applications	4
I/D Premier principe entre deux états voisins	5
II Transformation monobare et enthalpie d'un système	6
II/A Enthalpie et premier principe enthalpique	6
II/B Seconde loi de JOULE	7
II/C Capacités thermiques	7

✂ Capacités exigibles

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan énergétique faisant intervenir travail et transfert thermique. <input type="checkbox"/> Distinguer le statut de la variation de l'énergie interne du statut des termes d'échange. <input type="checkbox"/> Calculer le transfert thermique sur un chemin donné connaissant le travail et la variation de l'énergie interne. <input type="checkbox"/> Utiliser le premier principe de la thermodynamique entre deux états voisins. <input type="checkbox"/> Exploiter l'extensivité de l'énergie interne. <input type="checkbox"/> Citer l'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide. | <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Exprimer le premier principe sous forme de bilan d'enthalpie dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et dans l'état final. <input type="checkbox"/> Exprimer l'enthalpie $H_m(T)$ du gaz parfait à partir de l'énergie interne. <input type="checkbox"/> Justifier que l'enthalpie H_m d'une phase condensée peu compressible et peu dilatable peut être considérée comme une fonction de l'unique variable T. <input type="checkbox"/> Exploiter l'extensivité de l'enthalpie et réaliser des bilans énergétiques en prenant en compte des transitions de phases. |
|--|--|

✓ L'essentiel

☰ Définitions

- T3.1 : États voisins 5
- T3.2 : Enthalpie 6
- T3.3 : Capacité thermique à P constant 7
- T3.4 : Coefficient adiabatique 8
- T3.5 : Calorimètre 9

⚠ Propriétés

- T3.1 : Premier principe de la thermo. 3
- T3.2 : Premier principe élémentaire 5
- T3.3 : Premier principe enthalpique 6
- T3.4 : Relation de MAYER 8
- T3.5 : Capacités thermiques phase cond. 8

⚠ Lois

- T3.1 : Première loi de JOULE 3
- T3.2 : Seconde loi de JOULE 7

☰ Démonstrations

- T3.1 : Premier principe enthalpique 6
- T3.2 : Relation de MAYER 8
- T3.3 : Expressions de $C_V^{G.P.}$ et $C_P^{G.P.}$ 8

☰ Preuves

- T3.1 : Seconde loi de JOULE 7

» Implications

- T3.1 : Cas du système isolé 5
- T3.2 : Valeurs de $C_P^{G.P.}$ et $\gamma^{G.P.}$ 8

💡 Interprétations

- T3.1 : Capacité thermique à P constante 7

📝 Applications

- T3.1 : Cycle de LENOIR 4
- T3.2 : Détente de JOULE-GAY LUSSAC 4
- T3.3 : Thermostat 5
- T3.4 : Premier principe élémentaire 5
- T3.5 : Calorimétrie 9

♥ Points importants

- T3.1 : Calcul de transferts thermiques 4
- T3.2 : Utilisation des capacités thermiques 7
- T3.3 : Expressions de $C_V^{G.P.}$ et $C_P^{G.P.}$ 8

⚠ Erreurs communes

- T3.1 : Conditions 1^{er} ppe. enthalpique 6

I Énoncé du premier principe

I/A Énoncé général

Rappel T3.1 : Énergie totale d'un système

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

- ◇ **Macroscopique** : c'est l'énergie mécanique $\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_p$;
- ◇ **Microscopique** : c'est l'énergie interne $\mathcal{U} = e_c + e_p$.

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

Ce sont des **grandeurs d'état, extensives et additives**.

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

$$\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{échangée}}$$

c'est-à-dire que toute variation d'énergie ne provient que d'un échange avec l'extérieur. On rappelle que dans ce cas, $\mathcal{E}_{\text{échangée}}$ est l'énergie **reçue** par le système étudié. Nous obtenons alors le premier principe de la thermodynamique :

♥ Propriété T3.1 : Premier principe de la thermodynamique

Un système thermodynamique **fermé** ne peut céder ou recevoir de l'énergie que de deux manières :

- ◇ *via* des interactions **macroscopique** sous forme de _____, noté _____ ;
- ◇ *via* des interactions **microscopiques** sous forme de _____, noté _____ .

___ et ___ ne sont **pas** des grandeurs d'état mais **dépendent du chemin suivi**. Ainsi, la conservation de l'énergie impose :

Général

Repos macroscopique

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

I/B Première loi de JOULE

♥ Loi T3.1 : Première loi de JOULE

Énoncé

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 :

Conséquence

♥ Application T3.1 : 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.

- 4 ◇ On calcule les Δu :

$$\Delta u_{AB} =$$

$$\Delta u_{BC} =$$

$$\Delta u_{CA} =$$

- ◇ D'où les transferts thermiques :

$$Q_{AB} =$$

$$Q_{BC} =$$

$$Q_{CA} =$$

Ainsi,



Le fluide reçoit un transfert thermique _____, et un travail _____ ; autrement dit il convertit un transfert thermique en travail mécanique : c'est un _____.

♥ Important T3.1 : Calcul de transferts thermiques

Pour un gaz parfait ou une phase condensée incompressible et indilatable, on connaît les expressions de Δu et \mathcal{W} : on détermine donc Q par premier principe : .

TABLEAU T3.1 – Expressions de u , \mathcal{W}_p et Q pour un gaz parfait

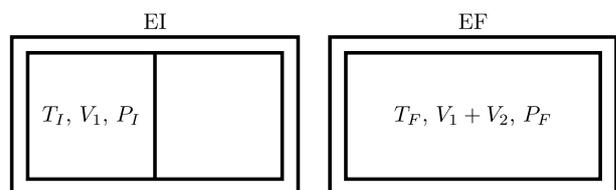
Transforma°	Énergie interne	Travail pression	Transfert thermique
Isotherme			
Isochore			
Monobare			

I/C Applications

I/C) 1 Détente de JOULE-GAY LUSSAC et systèmes isolés

♥ Application T3.2 : 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 calorifugé 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.



Implication T3.1 : Cas du système isolé

Par définition, un système isolé n'échange pas d'énergie avec l'extérieur. On a donc forcément

I/C) 2 Thermostat

On peut alors justifier qu'un thermostat est un système de capacité thermique infinie.

Application T3.3 : 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.

I/D Premier principe entre deux états voisins**Définition T3.1 : États voisins**

Deux états sont voisins si leurs variables d'état ont des **valeurs très proches** :

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

on parle alors de **transformation élémentaire**.

♥ Propriété T3.2 : 1^{er} ppe. élémentaire

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

$$U_i \bullet$$

$$\bullet U_f$$

♥ Application T3.4 : Premier principe élémentaire

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

- 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 $t > 0$.

2 En déduire l'instant t_1 pour lequel l'eau commence à bouillir.

1

2

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 T3.2 : Enthalpie

L'enthalpie d'un système d'énergie interne U , de pression P et de volume V est définie par

Unité



On définit donc ses versions molaires et massique : $H_m = H/n$ et $h = H/m$.

♥ Propriété T3.3 : 1^{er} ppe. \mathcal{H}

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 :

avec

et sans travail utile (la plupart du temps) :

♥ Démonstration T3.1 : 1^{er} ppe. \mathcal{H}



♥ Attention T3.1 : 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} : le premier principe enthalpique ne s'applique donc pas.

II/B Seconde loi de JOULE

♥ Loi T3.2 : 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**.

Général

Gaz parfait

♥ Preuve T3.1 : Seconde loi de JOULE

Phase condensée

Gaz parfait

II/C Capacités thermiques

II/C) 1 Définition

♥ Définition T3.3 : Capacité thermique à P constant

On appelle **capacité thermique à pression constante** d'un système fermé la grandeur :

Unité

Massique

en

Molaire

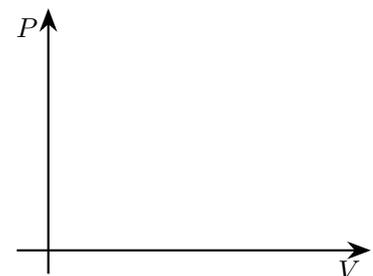
en

Interprétation T3.1 : Capacité thermique à 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 T3.2 : Utilisation des capacités thermiques

Comme pour u , $\Delta\mathcal{H}$ s'exprime en fonction de C_P grâce à la seconde loi de JOULE :



II/C) 2 Gaz parfait

♥ Définition T3.4 : Coefficient adiabatique

Le coefficient adiabatique ou coefficient de LAPLACE d'un fluide est la grandeur

♥ Propriété T3.4 : Rela° de MAYER

Les capacités thermiques d'un gaz parfait sont reliées entre elle par la relation de MAYER, telle que

♥ Démonstration T3.2 : Rela° MAYER

♥ Implication T3.2 : Valeurs de $C_P^{G.P.}$ et $\gamma^{G.P.}$

Monoatomique

Diatomique

♥ Important T3.3 : $C_V^{G.P.}$ et $C_P^{G.P.}$

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

et

♥ Démonstration T3.3 : $C_V^{G.P.}$ et $C_P^{G.P.}$

II/C) 3 Phases condensées

Propriété T3.5 : Capacités thermiques phase condensée

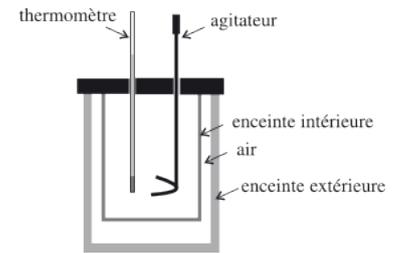
On a démontré que l'enthalpie d'une phase condensée était similaire à son énergie interne, on a donc automatiquement

Définition T3.5 : 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.

- ◇ Sur une courte durée, on peut **négliger les échanges thermiques** avec l'extérieur ;
- ◇ Des ouvertures assurent une **transformation monobare** ;
- ◇ On exprime la capacité du calorimètre par sa **valeur en eau** m_0 :

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

**♥ Application T3.5 : Calorimétrie**

Dans un calorimètre parfaitement isolé de masse en eau $m_0 = 24 \text{ g}$, on place $m_1 = 150 \text{ g}$ d'eau à $T_1 = 298 \text{ K}$. On ajoute $m_2 = 100 \text{ g}$ de cuivre à $T_2 = 353 \text{ K}$, avec $c_{\text{Cu}} = 385 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$. On cherche la température d'équilibre T_f .

- 1 Exprimer $\Delta\mathcal{H}_{\text{eau}}$ en fonction de m_1 , c_{eau} , T_1 et T_f .
- 2 Exprimer $\Delta\mathcal{H}_{\text{Cu}}$ en fonction de m_2 , c_{Cu} , T_2 et T_f .
- 3 Exprimer $\Delta\mathcal{H}_{\text{calo}}$ en fonction de m_0 , c_{eau} , T_1 et T_f .
- 4 Justifier que $\Delta\mathcal{H}_{\text{tot}} = 0$.
- 5 En déduire T_f .

FIGURE T3.1 – Schéma

1

2

3

4

5