

# 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

<b>I Énoncé du premier principe</b> . . . . .	<b>2</b>
I/A Énoncé général . . . . .	2
I/B Cas particuliers . . . . .	3
<b>II Transformation monobare et enthalpie d'un système</b> . . . . .	<b>4</b>
II/A Enthalpie et premier principe enthalpique . . . . .	4
II/B Capacités thermiques . . . . .	4
II/C Changement d'état et calorimétrie . . . . .	6

## Capacités exigibles

- |                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                               |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan énergétique faisant intervenir travail et transfert thermique. | <input type="checkbox"/> Exprimer le premier principe sous forme d'enthalpie dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et dans l'état final.     |
| <input type="checkbox"/> Distinguer le statut de la variation de l'énergie interne du statut des termes d'échange.                                   | <input type="checkbox"/> Exprimer l'enthalpie $\mathcal{H}_m(T)$ du gaz parfait à partir de l'énergie interne.                                                                                |
| <input type="checkbox"/> Calculer le transfert thermique sur un chemin donné connaissant le travail et la variation de l'énergie interne.            | <input type="checkbox"/> Justifier que l'enthalpie $\mathcal{H}_m$ d'une phase condensée peu compressible et peu dilatable peut être considérée comme une fonction de l'unique variable $T$ . |
| <input type="checkbox"/> Utiliser le premier principe de la thermodynamique entre deux états voisins.                                                | <input type="checkbox"/> Exploiter l'extensivité de l'enthalpie et réaliser des bilans en prenant en compte des transitions de phases.                                                        |
| <input type="checkbox"/> Exploiter l'extensivité de l'énergie interne.                                                                               |                                                                                                                                                                                               |

## L'essentiel

### Définitions

- |                                                                             |   |
|-----------------------------------------------------------------------------|---|
| <input type="checkbox"/> T4.1 : États voisins . . . . .                     | 2 |
| <input type="checkbox"/> T4.2 : Enthalpie . . . . .                         | 4 |
| <input type="checkbox"/> T4.3 : Capacité thermique à $P$ constant . . . . . | 4 |
| <input type="checkbox"/> T4.4 : Coefficient adiabatique . . . . .           | 5 |
| <input type="checkbox"/> T4.5 : Enthalpie de changement d'état . . . . .    | 6 |
| <input type="checkbox"/> T4.6 : Calorimètre . . . . .                       | 7 |

### Propriétés

- |                                                                                       |   |
|---------------------------------------------------------------------------------------|---|
| <input type="checkbox"/> T4.1 : Premier principe de la thermodynamique . . . . .      | 2 |
| <input type="checkbox"/> T4.2 : Premier principe enthalpique . . . . .                | 4 |
| <input type="checkbox"/> T4.3 : Relation de MAYER . . . . .                           | 5 |
| <input type="checkbox"/> T4.3 : Expressions de $C_V^{G.P.}$ et $C_P^{G.P.}$ . . . . . | 5 |

### Démonstrations

- |                                                                                       |   |
|---------------------------------------------------------------------------------------|---|
| <input type="checkbox"/> T4.1 : Premier principe de la thermodynamique . . . . .      | 2 |
| <input type="checkbox"/> T4.2 : Premier principe enthalpique . . . . .                | 4 |
| <input type="checkbox"/> T4.3 : Relation de MAYER . . . . .                           | 5 |
| <input type="checkbox"/> T4.4 : Expressions de $C_V^{G.P.}$ et $C_P^{G.P.}$ . . . . . | 5 |

### Lois

- |                                                                |   |
|----------------------------------------------------------------|---|
| <input type="checkbox"/> T4.1 : Seconde loi de JOULE . . . . . | 5 |
|----------------------------------------------------------------|---|

### Preuves

- |                                                                |   |
|----------------------------------------------------------------|---|
| <input type="checkbox"/> T4.1 : Seconde loi de JOULE . . . . . | 5 |
|----------------------------------------------------------------|---|

### Implications

- |                                                                                |   |
|--------------------------------------------------------------------------------|---|
| <input type="checkbox"/> T4.1 : Système isolé . . . . .                        | 3 |
| <input type="checkbox"/> T4.2 : Thermostat . . . . .                           | 3 |
| <input type="checkbox"/> T4.3 : Capacités thermiques phase condensée . . . . . | 5 |

### Applications

- |                                                                               |   |
|-------------------------------------------------------------------------------|---|
| <input type="checkbox"/> T4.1 : Cycle de LENOIR . . . . .                     | 2 |
| <input type="checkbox"/> T4.2 : Détente de JOULE-GAY LUSSAC . . . . .         | 3 |
| <input type="checkbox"/> T4.3 : Thermostat . . . . .                          | 3 |
| <input type="checkbox"/> T4.4 : Premier principe élémentaire . . . . .        | 3 |
| <input type="checkbox"/> T4.5 : Calorimétrie simple . . . . .                 | 7 |
| <input type="checkbox"/> T4.6 : Calorimétrie avec changement d'état . . . . . | 7 |

### Points importants

- |                                                                                      |   |
|--------------------------------------------------------------------------------------|---|
| <input type="checkbox"/> T4.1 : Calcul de transferts thermiques . . . . .            | 3 |
| <input type="checkbox"/> T4.2 : $Q_{isoP}$ . . . . .                                 | 5 |
| <input type="checkbox"/> T4.3 : Valeurs de $C_P^{G.P.}$ et $\gamma^{G.P.}$ . . . . . | 5 |
| <input type="checkbox"/> T4.4 : Utilisation des capacités thermiques . . . . .       | 6 |
| <input type="checkbox"/> T4.5 : Endo. vs exothermique . . . . .                      | 6 |
| <input type="checkbox"/> T4.6 : Détermination état final diphasé . . . . .           | 7 |

### Erreurs communes

- |                                                                                       |   |
|---------------------------------------------------------------------------------------|---|
| <input type="checkbox"/> T4.1 : Conditions 1 <sup>er</sup> ppe. enthalpique . . . . . | 4 |
|---------------------------------------------------------------------------------------|---|

# I Énoncé du premier principe

## I/A Énoncé général

### Rappel T4.1 : Énergie totale et première loi de JOULE

L'énergie d'un système thermodynamique s'écrit  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_m + \mathcal{U}$ , avec deux énergies :

◇ **Macroscopique**,  $\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_p$ ;      ◇ **Microscopique**,  $\mathcal{U} = e_c + e_p$ .

Ce sont des **grandeurs d'état, extensives et additives**. L'énergie interne suit la **première loi de JOULE** :  $u_m$  et  $u$  ne dépendent que de la température pour les gaz parfaits et les phases condensées.

### Conséquence

Pour  $n = \text{cte}$ ,

### Définition T4.1 : États voisins

Deux états sont voisins si toutes 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 T4.1 : Premier principe de la thermodynamique

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

- ◇ *via* des interactions **macroscopiques** sous forme de \_\_\_\_\_, noté \_\_\_\_\_ avec \_\_\_\_\_
- ◇ *via* des interactions **microscopiques** sous forme de \_\_\_\_\_, noté \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ et \_\_\_\_\_ ne sont **pas** des grandeurs d'état mais **dépendent du chemin suivi**. Par conservation de l'énergie :

**Général**

**Repos macroscopique**

**Élémentaire**

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

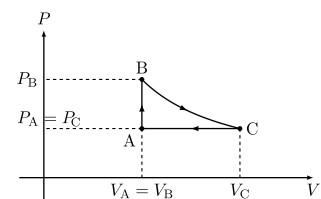
### Démonstration T4.1 : Premier principe de la thermodynamique

Immédiat :  $\Delta \mathcal{E} \triangleq \mathcal{E}_{\text{échangée}}$

### ♥ Application T4.1 : Cycle de LENOIR

On reprend le cycle du chapitre T3, 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.



- 4 ◇ On calcule les  $\Delta u$  :

$$\Delta u_{AB} =$$

$$\Delta u_{BC} =$$

$$\Delta u_{CA} =$$

- ◇ 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 T4.1 : Calcul de transferts thermiques**

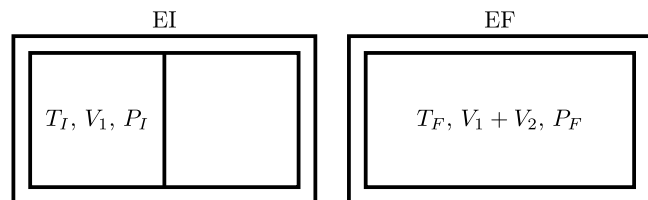
Pour un gaz parfait ou une phase condensée incompressible et indilatable, on connaît les expressions de  $\Delta\mathcal{U}$  et  $\mathcal{W}$  : on détermine donc  $Q$  par premier principe :

TABLEAU T4.1 – Expressions de  $\mathcal{U}$ ,  $\mathcal{W}_p$  et  $Q$  pour un gaz parfait

Transforma°	Énergie interne	Travail pression	Transfert thermique
Isotherme			
Isochore			
Isobare			
Adia. QS			

**I/B Cas particuliers****Application T4.2 : 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 isoénergétique, et en déduire la température finale du gaz.

**Implication T4.1 : Système isolé**

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

**Application T4.3 : 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.

**Implication T4.2 : Thermostat**

Un thermostat est donc un système de **très grande capacité thermique**.

**Application T4.4 : Premier principe élémentaire**

On considère une casserole remplie d'un volume  $V = 2$  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 1000 W.

Initialement la température de l'eau est  $T_0 = 293$  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  $c = 4,18$  kJ·K<sup>-1</sup>·kg<sup>-1</sup>.

- 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**  $P_{\text{ext}}$  **constante**. Nous allons voir une version du premier principe pour ces transformations.

### II/A Enthalpie et premier principe enthalpique

#### ♥ Définition T4.2 : Enthalpie

L'enthalpie  $\mathcal{H}$  d'un système s'exprime  $\quad$  . C'est une :



**Massique**

en

**Molaire**

en

#### ♥ Propriété T4.2 : 1<sup>er</sup> ppe. enthalpique

Pour une transformation **monobare** pour laquelle il y a **équilibre mécanique dans l'état initial et final** ( $P_i = P_f = P_{\text{ext}}^{\text{tot}}$ ), le 1<sup>er</sup> principe se réécrit :

ou le plus souvent

#### Démonstration T4.2 : 1<sup>er</sup> ppe. enthalpique

#### Attention T4.1 : 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 ! 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.

**Il s'applique en revanche sans problème pour une transformation isobare.**

### II/B Capacités thermiques

#### ♥ Définition T4.3 : Capacité thermique à $P$ constant

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

**Massique**

en

**Molaire**

**Unité**

en

#### Interprétation T4.1 : 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.

**♥ Définition T4.4 : Coefficient adiabatique**

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

**♥ Propriété T4.3 : Rela° de MAYER**

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

**Démonstration T4.3 : Rela° MAYER**

**Important T4.2 :  $Q_{isoP}$**

En revenant sur le point Important 4.1, dans le cas de la transformation isobare, on avait déjà montré que  $C_P = C_V + nR$ . En effet, dans ce cas on a

**Important T4.3 : Valeurs de  $C_P^{G.P.}$  et  $\gamma^{G.P.}$**

Monoatomique

Diatomique

**♥ Propriété T4.4 :  $C_V^{G.P.}$  et  $C_P^{G.P.}$**

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

et

**Démonstration T4.4 :  $C_V^{G.P.}$  et  $C_P^{G.P.}$**

**♥ Loi T4.1 : Seconde loi de JOULE**

Énoncé

L'enthalpie molaire ou massique d'un gaz parfait ou d'une phase condensée ne dépend que de la température :

Conséquence

Pour  $n = cte$ , on a :

**Preuve T4.1 : Seconde loi de JOULE**

Phase condensée

Gaz parfait

Cf. Dm.T4.3 :

**Implication T4.3 : Capacités thermiques phase condensée**

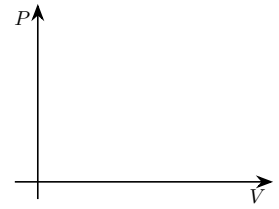
Ainsi, l'enthalpie d'une phase condensée étant similaire à son énergie interne, on a :

**Important T4.4 : Utilisation des capacités thermiques**

Ainsi, la donnée de la capacité thermique d'un corps pur permet de calculer la variation de son énergie interne ou de son enthalpie entre deux états lors d'une transformation thermodynamique :

**Isochore :**

**Isobare :**



**II/C Changement d'état et calorimétrie**

Le fait de **changer l'état** d'un corps s'accompagne d'une **variation d'énergie**. C'est d'ailleurs pourquoi le changement se fait à température constante pour une pression fixée : toute **l'énergie échangée** est utilisée pour la **réorganisation de phase** du corps pur.

**♥ Définition T4.5 : Enthalpie de changement d'état**

Soit A et B deux phases d'un corps pur. Pour une transformation isotherme à la température  $T$  (et donc isobare à  $P = P_{\text{diphasé}}(T)$ ), l'enthalpie massique de changement d'état est

que l'on appelle également **chaleur latente** massique de transition de phase. On a alors :

◇ **Fusion :**

◇ **Vaporisation :**

◇ **Sublimation :**

◇ **Solidification :**

◇ **Liquéfaction :**

◇ **Condensation :**

**Important T4.5 : Endo. vs exothermique**

◇ **Endothermique** : transition **captant de l'énergie** avec **augmentation du désordre** ;

◇ **Exothermique** : transition **libérant de l'énergie** avec **augmentation de l'ordre**.

**Ordre de grandeur T4.1 :  $\Delta \mathcal{H}$  change<sup>t</sup> d'état**

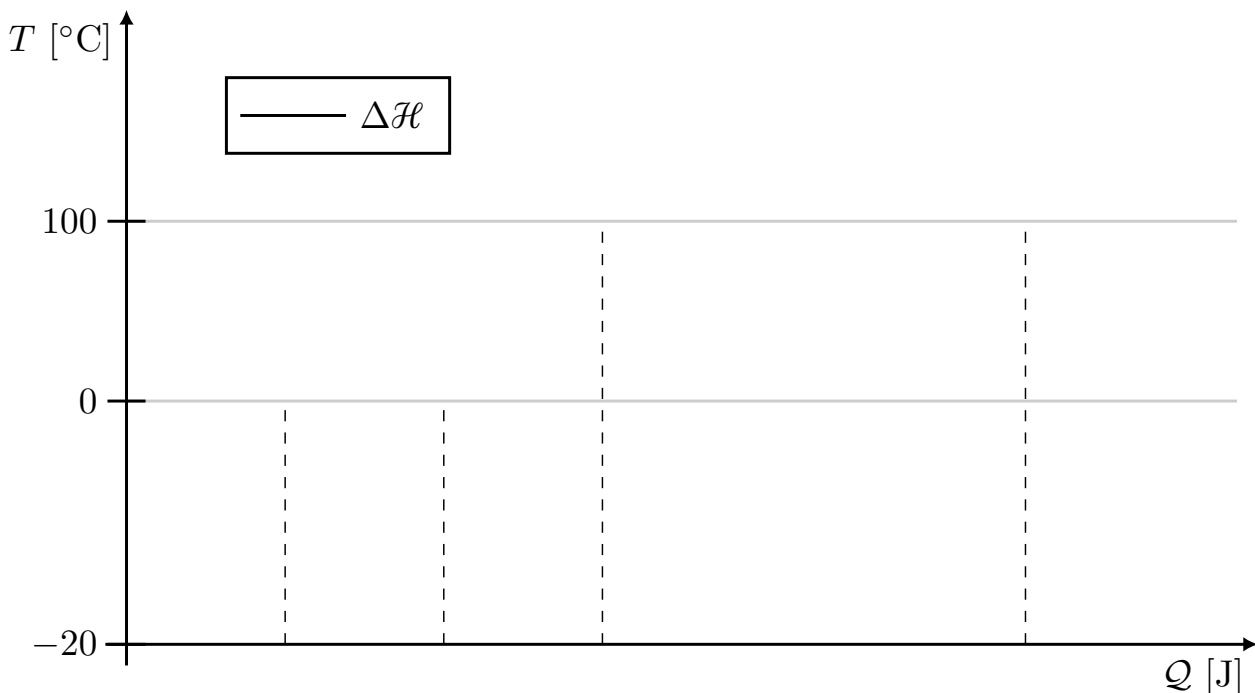
$$\Delta h_{\text{fus}}^{\text{eau}}$$

$$\Delta h_{\text{vap}}^{\text{eau}}$$

$$\Delta h_{10\text{K}}^{\text{eau}}$$

Il faut donc **bien plus d'énergie** pour **changer de phase** que pour **chauffer une phase**.

**♥ Interprétation T4.2 :  $\Delta \mathcal{H}$  change<sup>t</sup> d'état**

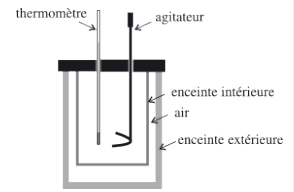


**FIGURE T4.1** – Énergie massique apportée à un glaçon

**Définition T4.6 : 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 **néglige les échanges thermiques avec l'extérieur** ;
- ◇ Des ouvertures assurent une **transformation monobare** ;
- ◇ On exprime parfois la capacité du calorimètre par sa **valeur en eau**  $m_0$  (ou  $\mu$ ) :



**Important T4.6 : Détermination état final diphasé**

- 1 **Hypothèse** : soit le système est monophasé, soit diphasé.
  - ◇ **Si monophasé** : on cherche  $T_f$  en prenant en compte l'éventuel changement de phase.
  - ◇ **Si diphasé** : on exprime la masse ayant changé d'état (à tester entre phase A et phase B), sachant que l'équilibre n'est possible qu'à la **température de changement d'état**.
- 2 **Calcul** : on utilise l'additivité de l'enthalpie :  $\Delta\mathcal{H} = \Delta\mathcal{H}_A + \Delta\mathcal{H}_B$ , en prenant en compte le changement de température et le changement de phase.
- 3 **Vérification** : on vérifie que le résultat soit cohérent. S'il ne l'est pas (par exemple, eau gazeuse à 300 K et 1 bar impossible), on change l'hypothèse de base et on recommence.

**♥ Application T4.5 : Calorimétrie simple**

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

- 1 Exprimer  $\Delta\mathcal{H}_{eau}$ ,  $\Delta\mathcal{H}_{Cu}$  et  $\Delta\mathcal{H}_{calo}$  en fonction des  $m_i$ ,  $c_i$  et  $T_i$ .
- 2 Justifier que  $\Delta\mathcal{H}_{tot} = 0$  et en déduire  $T_f$ .

FIGURE T4.2

- 1
- 2

**♥ Application T4.6 : Calorimétrie avec changement d'état**

On place  $m_0 = 40$  g de glaçons à  $T_0 = 0$  °C dans  $m_1 = 300$  g d'eau à  $T_1 = 20$  °C à l'intérieur d'un calorimètre de capacité  $C = 150$  J·K<sup>-1</sup>. Déterminer la température d'équilibre  $T_f$  sachant que  $\Delta h_{fus} = 330$  kJ·kg<sup>-1</sup>.

FIGURE T4.3 – Schéma de la transformation pour fonte complète.

