

# 6 - Premier principe de la thermodynamique

(T1)

Manipulations possibles :

- Expérience de Joule
- Calorimétrie

Notes sur la manip : Morceau de métal dans l'eau froide  
On ajoute eau chaude.  
Calcul de la masse en eau en préparation avec incertitude de type A.

Niveau : CPGE 1<sup>ère</sup> année

prérequis : équilibre thermodynamique. Variables d'état et fonction d'état. Travail des forces de pression. équations d'état des G.P. Transf. (monobare, adiab, qs, ...)

Introduction Frotte main  $\rightarrow$  chauffe. Énergie a changé de forme. Joule 1845 équivalence  $\text{W} \leftrightarrow \text{J} \leftrightarrow \text{Q}$   
de 1<sup>er</sup> ppce formalise ça, d'origine de cette leçon double : introduire l'énergie interne et comprendre comment avec un ppce de conservat°, on peut prédire état final sans connaître micros.

## I - Énoncé du premier principe

### A - Introduction de l'énergie interne

Syst. thermo  $\Sigma$  fermé (pas matière).

En macro  $E_{\text{pot}} + E_c$ . Mais  $N \sim 10^{23}$  particules.  $E_{\text{micro}}$  (agitat° thermique) +  $E_{\text{micro}}$  (interaction).

Énergie interne : l'énergie d'un système dans le référentiel où il est macroscopiquement au repos.

Somme  $U = E_{\text{micro}} + \epsilon_{\text{micro}}$  en Joules

Énergie totale  $E = \epsilon_r + E_c + U$ .

Illustration Casser noix. Ni  $E_c \uparrow$  ni  $\epsilon_r \uparrow$  pourtant  $W > 0$   
c'est  $U$  qui a bougé!

Propriétés admises :

- $U$  extensive (ou sys indépendants)
- $U$  fonction d'état : ne dépend que des états  $i$  et  $f$  mais pas du chemin!

Dépend que de l'état macro du système à l'équilibre. Concrètement  $U(T, V, n)$  ou  $U(T, P, n)$

Rg : Remarquable  $6N \rightarrow 2$  ou  $3$  utilité / miracle approche thermo.

Transit° : On a défini  $U$  par considérations micro intuitives. Il reste 2 lacunes :

- définition par opérationnelle. On ne veut pas sommer  $10^{23}$  particules.
- Comment varie  $U$ ?

$\Rightarrow$  1<sup>er</sup> ppe

B) Énoncé du 1<sup>er</sup> ppe

1<sup>er</sup> ppe est en principe le postulat dégagé empiriquement milieu XIX<sup>e</sup> (Joule, Mayer, Helmholtz)  
2 volets : existence + conservation.

Premier ppe de la thermo pour  $\Sigma$  fermé :

- existence :  $\exists$  fonction d'état extensive  $U$ , appelée énergie interne, dont la variation entre 2 états d'éq. dépend pas chemin.

- Conservation: Entre  $i$  et  $f$ .

→ transfert thermique

$$\Delta(\epsilon_c + \epsilon_p + U) = W + Q \text{ où } W =$$

$W/f$  ext. n.c. et  $Q$  transfert thermique reçu par  $\Sigma$ .

EXISTENCE postule  $U \exists$ . Contenu  $\mu$  inaccessible en thermo  $\rightarrow$  physique statistique!

Signes  $W, Q > 0$  si  $\Sigma$  reçoit,  $< 0$  si  $\Sigma$  cède.

Cas particulier (pour suite leçon): système macro-repos.  $\Delta\epsilon_p = \Delta\epsilon_c = 0$

$$\Delta U = W + Q$$

Pour transfo infinitésimale entre états d'éq.-voisins:

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

C) Différentielle exacte vs forme différentielle

$d$  vs  $\delta$

Pourquoi  $dU$  mais  $\delta W$  et  $\delta Q$ ?

$U$  est une fonction d'état:  $dU$  diff.-exacte.  $\int U(i, f)$  seulement

$$\int_i^f dU = U_f - U_i = \Delta U$$

$W$  et  $Q$  ne sont pas des fonctions d'état! On ne peut pas

d'une  $W$  du système,  $\delta W$  et  $\delta Q$  sont des formes différentielles dont  $\int$  dépend du chemin

$$\int_i^f \delta W = W|_{i \rightarrow f}$$

$\Rightarrow$  Remarquable  $dU = \delta W + \delta Q$  est diff exacte, somme de deux termes qui ne le sont pas. La somme des deux modes de transfert ne dépend pas du chemin!

### D) Expressions usuelles

Rappel  $W$  forcé de pression  $\delta W = - \underline{P_{ext}} dV$

$P$  seulement si quasi-statique méca réversible  $P_{ext} = P$

Cas particuliers utiles :  
 - isochore  $W_{press} = 0$   
 - Transfo isobare  $W = - P_0 \Delta V$   
 $P_{ext} = P_0 = \text{cte}$

| Transformation | Hypothèse       | $W$             | $Q$                       |
|----------------|-----------------|-----------------|---------------------------|
| Isochore       | $\Delta V = 0$  | 0               | $\Delta U = C_V \Delta T$ |
| Isobare        | $P_{ext} = P_0$ | $-P_0 \Delta V$ | $\Delta U + P_0 \Delta V$ |
| Adiabatique    | $Q = 0$         | $\Delta U$      | 0                         |

$\Delta U$ ? Pour gaz parfait 1<sup>ère</sup> loi de Joule

$U(T) \Rightarrow dU = C_V dT$  (sans pas d'interaction  $E_{pot} = 0$ )

$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$  pour GP  $C_V = \frac{3}{2} nR$  mono  
 Capacité thermique  $\frac{5}{2} nR$  diatom

Four phase condensée idéale

$$dU = C_V dT \text{ aussi}$$

$$C_V(T, m)$$

(car compressibilité  
et indubitable)  
 $\Delta V = 0$   
 $\Rightarrow \Delta p = 0$

Si  $C_V \sim \text{conste}$   $\Delta U = C_V \Delta T$  sinon  $\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT$

## II - Application : échauffement d'un gaz par compression brutale

### A) Méthode générale

Four résoudre 1<sup>er</sup> pape, type 4 étapes :

1. Définir  $\Sigma$  (fermé) et Schéma  $E_i, E_f$
2. Identifier hyp (quasi-statique, adiab, monoban, GP)
3. Recenser inconnues et compter équations nécessaires
4. Écrire relations disponibles : état, 1<sup>er</sup> pape, équilibres  $i$  et  $f$ .

### B) Énoncé et résolution

Projeté sur D'unad échauffement par compression.

1. Système : air contenu dans le cylindre. Pas le piston (supposé idéal (masse et épaisseur négligeable, transmet tout  $F$ )).

2. Hypothèses : Air GP dia  $C_V = \frac{5}{2} mR$   
compression brutale  $\rightarrow$  adiab  
mais eq. initial et final  
 $\Delta E_{\text{mano}} = \Delta E_{p\text{mano}} = 0$

on néglige  $P_{atm}$  et  $f_g$ .

3. Inconnues:  $T_f, V_f, P_f, m. \rightarrow 4 \text{ éq.}$

4. Cinématique ( $V_f = V_i - S\ell$ ) Premier principe  $\rightarrow T_f$   
éq. GP à  $m, f, P_f$ .

$$\Delta U = W + \cancel{Q} = W$$

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV = - \frac{F}{S} (V_f - V_i) = FL$$

$\rightarrow$  retrouver + vérifier sans.

Pour GP  $\Delta U = C_V \Delta T = \frac{5}{2} mR (T_f - T_i)$

$$P_i V_i = mRT_i \rightarrow mR = \frac{P_i V_i}{T_i}$$

$$\hookrightarrow \frac{5}{2} \frac{P_i V_i}{T_i} (T_f - T_i) = FL \quad \left( P_f = \frac{P_i V_i}{V_f} = 1/5 \text{ bar} \right)$$

$$\text{d'où } T_f = T_i \left( 1 + \frac{2FL}{5P_i V_i} \right)$$

A.N.  $L \sim 15 \text{ cm}, d \sim 1 \text{ cm}, V_i = \frac{\pi d^2}{4} L \sim 10^{-5} \text{ m}^3$   
 $P_i = 1 \text{ atm} \sim 10^5 \text{ Pa}, T_i \sim 300 \text{ K}$

$F \sim 50 \text{ N}, \ell \sim 10 \text{ cm}$

$\hookrightarrow T_f \sim 700 \text{ K!}$  échauffement très important

Limites: frottements, fuites et surtout adiabatique!

Transition: Dans cet ex. évolution adiabatique mais souvent

plutôt pression constante (atmosphère) et avec  $Q \neq 0$   
On introduit fonction d'état mieux adaptée à ces cas = enthalpie.

### III - Enthalpie et calorimétrie

#### A) Définitions et Propriétés de l'enthalpie

Transfo monobare ( $P_{ext} = P_0$  cste) avec eq. i et f.  
( $P_i = P_f = P_0$ )

$$\Delta U = W + Q$$
$$U_f - U_i = -P_0(V_f - V_i) + Q$$

$$Q = (U_f + P_0 V_f) - (U_i + P_0 V_i) = \Delta(U + PV)$$

nouvelle combinaison  $U + PV = H$  l'enthalpie

Par construction  $H$  est une fonction d'état extensive.

Conséquence pratique

Pour des transformations monobares avec eq. i et f

$$\Delta H = Q \quad \text{Intéressant énorme !}$$

capacité thermique

Comme  $\vec{C}_v$ , on définit  $C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$

Cas particuliers

Pour un GP

$$U = U(T) \quad \text{et} \quad PV = nRT \quad \text{donc} \quad H(T)$$

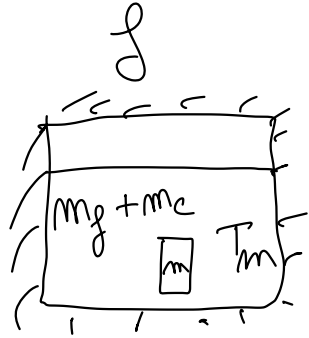
C'est la deuxième loi de Joule  $dH = C_p dT$

Relation de Mayer  $C_p - C_v = nR$

Pour une phase condensée  $dH = C_p dT$  avec  $C_p \sim C_m C$ .  
idéale

## B) Mesure expérimentale $C_m$ métal

$C_m$ : Capacité thermique molaire Méthode des mélanges  
1. Syst fermé { calorimètre + eau froide  
eau chaude + métal }



2. Hyp: Calorimètre : adiabatique + mesurable

3. Inconnue:  $C_m$  . 1 Eq.

4.  $\Delta H = Q = 0!$

$$m_c C_m (T_m - T_c)$$

↗

$$\Delta H = \Delta H_{\text{calo}} + \Delta H_{\text{eau}_f} + \Delta H_{\text{eau}_c} + \Delta H_{\text{métal}}$$

?

$$m_f C_{\text{eau}} (T_m - T_f)$$

$$m_c C_{\text{eau}} (T_c - T_m)$$

Passer en eau du calorimètre même méthode sans métal

$$\Delta Q_{\text{calo}} = m_{\text{calo}} \times c_{\text{eau}} \times (T_m - T_f)$$

$$\Rightarrow m_{\text{calo}} = m_c \frac{T_c - T_m}{T_m - T_f} - m_g$$

$$\Rightarrow m_{\text{calo}} = \dots \text{ kg}$$

finalement  $c_m = c_{\text{eau}} \frac{m_c (T_c - T_f) + (m_{\text{calo}} + m_g) (T_m - T_f)}{m (T_m - T_f)}$  monte calo

$$c_{\text{cu}} = 385 \text{ J/kg/K}$$

avec incertitude A sur  $m_{\text{calo}}$  et B sur global.

Hypothèses  $c_{\text{eau}}$  varie de 0,2% entre 20 et 70°C.

$c_{\text{cu}} \sim 1\%$  Zsare.

C) Application aux changements d'état

Si je fais bouillir de l'eau sur une casserole, on apporte de la chaleur

peurtant  $T$  reste à  $100^\circ\text{C}$  donc  $\Delta H = \int \Delta T = Q$   
ne fonctionne pas?

On doit avoir  $\Delta H = Q > 0$ . Cette énergie ne sert pas à chauffer mais à briser les liaisons de cohésion du solide. Elle augmente  $\epsilon_{\text{micro}}$  sans toucher à  $\epsilon_{\text{macro}}$  donc  $T$ .

Enthalpie massique de changement d'état:

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2}(T, P)$$

$$\Delta h_{\text{fus}} > 0 \simeq 333 \text{ kJ/kg}^{-1} \text{ pour eau à } 1 \text{ bar et } 0^\circ\text{C}$$

$$\Delta h_{\text{liq}} < 0$$

SDG: Vaporiser 1 g d'eau à  $100^\circ\text{C}$   $\sim 2,26 \text{ kJ}$   
Chauffer 1 g d'eau de  $0^\circ$  à  $100^\circ\text{C}$   $\sim 418 \text{ J}$

→ 5x plus cher! Efficacité transpiration.

## CONCLUSION

1<sup>er</sup> pp existence  $U$  + conservation

Permet de calculer les ep de transfo sans rien connaître à ce qu'il se passe en micro.

Dit rien sens d'évolution → 2<sup>nd</sup> principe.

Biblio

Dunod PC8i

BFR Thermo

Dieu Thermo

Tec & Doc

Duffaut Thermo Expe

## Questions

Déterminez l'énergie dissipée par effet Joule dans une résistance  $R$  pour une tension  $U(t, V)$  et pour un courant  $i(t, A)$ .