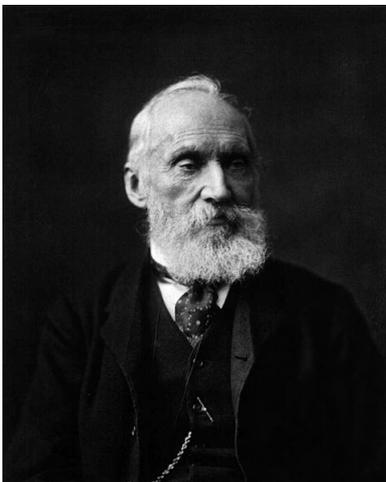


3 – PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

DES TRAVAUX sur l'amélioration du fonctionnement des machines à vapeur à partir du début du 19^e a émergé petit-à-petit la délicate notion d'énergie, qui a pris une grande importance tant en mécanique qu'en thermodynamique, avec des développements ultérieurs dans tous les autres domaines de la physique (électromagnétisme puis physique quantique) et de la chimie. La formulation de l'énergie cinétique a finalement été obtenue (avec le facteur 1/2 qui manquait initialement) et la notion d'énergie potentielle a été conceptualisée par Hermann von HELMHOLTZ, qui a également énoncé le postulat – fondamental en physique – de la conservation de l'énergie. De nombreux noms sont associés aux principes de la thermodynamique, parmi lesquels on peut citer William THOMSON, plus connu sous le nom de Lord KELVIN, qui a conceptualisé la notion de zéro absolu et donc d'énergie interne nulle.

Historiquement, le principe de la thermodynamique est le second à avoir été énoncé, même si, dans une présentation générale de la thermodynamique, il apparaît naturellement en premier. En effet, si l'énoncé du premier principe est simple, il exprime une notion qui ne l'est pas : la conservation de l'énergie. *A contrario*, le second principe, dont l'expression est loin d'être aussi simple, énonce une réalité qui s'impose naturellement : certaines transformations sont spontanées et d'autres ne le sont pas. Le principe de conservation de l'énergie a reçu une justification fondamentale par Emmy NOETHER, dont les travaux mathématiques ont permis de montrer que les lois de conservation en physique sont intrinsèquement liés aux propriétés d'invariance par symétrie des lois physiques. Ce résultat est parfois considéré comme aussi important que la relativité ; Albert EINSTEIN a qualifié Emmy NOETHER comme « le génie mathématique le plus considérable produit depuis que les femmes ont accès aux études supérieures ».



William THOMSON (Lord KELVIN) (1824 - 1907)
physicien britannique



Emmy NOETHER (1882 - 1935)
mathématicienne allemande

Plan du chapitre

1 Transformations thermodynamiques d'un système	3
1.1 Système thermodynamique	3
1.2 Équilibre d'un système	3
1.3 Transformations thermodynamiques	6
1.4 Transformations monobares	6
1.5 Transformations en quasi-équilibre mécanique	7
1.6 Transformations isobares	8
1.7 Transformation monotherme et transformation isotherme	9
2 Premier principe de la thermodynamique	9
2.1 Premier énoncé	9
2.2 Second énoncé	10
2.3 Propriétés de l'énergie interne	10
2.4 Les deux modes de transfert d'énergie	11

Programme officiel – Premier semestre – **Thème E – énergie : conversion et transfert**

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
E.2. Bilan d'énergie pour un système thermodynamique Transformations thermodynamiques. Transformations thermodynamiques d'un système. Transformation isochore, isobare et monobare. Thermostat, transformation monotherme et isotherme.	Identifier et définir un système ouvert, fermé, isolé. Exploiter les conditions imposées par le milieu extérieur au système pour déterminer l'état final.
Premier principe de la thermodynamique. Bilans d'énergie. Premier principe de la thermodynamique.	Citer les différentes contributions microscopiques et macroscopiques à l'énergie d'un système donné. Utiliser le premier principe de la thermodynamique entre deux états d'équilibre thermodynamique. Exploiter l'extensivité de l'énergie interne. Distinguer le statut de la variation d'énergie interne d'un système du statut des termes d'échange d'énergie avec le milieu extérieur.

L'auteur du présent document vous autorise à le partager, reproduire, distribuer et communiquer selon les conditions suivantes :



- BY** Vous devez le citer en l'attribuant de la manière indiquée par l'auteur (mais pas d'une manière qui suggérerait qu'il approuve votre utilisation de l'œuvre).
- NC** Vous n'avez pas le droit d'utiliser ce document à des fins commerciales.
- SA** Vous avez le droit de le modifier, de le transformer ou de l'adapter, sous les mêmes conditions de partage et d'utilisation que le présent document.

Consulter la licence creative commons complète en français :
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.fr>

1 Transformations thermodynamiques d'un système

1.1 Système thermodynamique

On appelle « le système » la portion de matière qu'on étudie ; le reste de l'univers est le monde extérieur. On rappelle qu'un système est :

- isolé s'il n'échange ni matière ni énergie avec le monde extérieur,
- fermé s'il échange de l'énergie mais pas de matière avec le monde extérieur,
- ouvert s'il échange matière et énergie avec le monde extérieur.

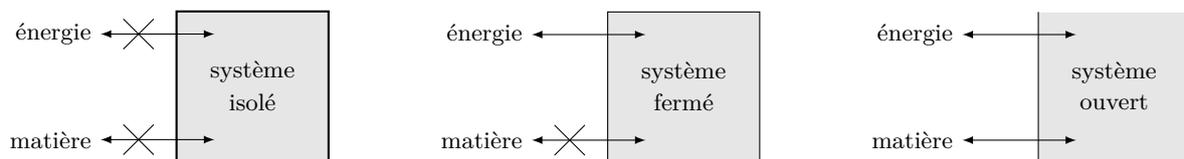


FIGURE 1 – Système isolé, fermé et ouvert.

1.2 Équilibre d'un système

1.2.1 Définition de l'équilibre thermodynamique

Abandonné à lui-même, un système évolue spontanément jusqu'à un état final appelé **état d'équilibre**. À l'équilibre :

- tous les paramètres intensifs du système sont définis et constants au cours du temps en tout point,
- ET il n'y a aucune échange de matière et d'énergie au sein du système ou entre le système et le monde extérieur.

Par exemple, un verre d'eau rempli depuis longtemps et au contact de l'atmosphère est parvenu à un état d'équilibre : en tout point, la température est constante et égale à la température de l'air, de même que la pression.

L'état d'équilibre ne doit pas être confondu avec un état stationnaire, pour lequel :

- tous les paramètres intensifs du système sont définis et constants au cours du temps en tout point,
- mais il y a des échanges qui se compensent entre le système et le monde extérieur.

Une petite mare que traverse un ruisseau parvient à un état stationnaire : les paramètres T et P sont bien définis et constant, mais il y a débit de matière à travers la mare.

En BCPST, les systèmes dépendent principalement de trois grandeurs : quantité de matière, température et pression, pour lesquels les conditions d'équilibre sont décrites ci-après.

1.2.2 Équilibre de composition

Il est facile de réaliser l'expérience suivante : à la surface d'un verre d'eau immobile, on dépose une goutte de colorant (éosine par exemple). On constate que les molécules de colorant se disséminent progressivement dans l'eau¹. Au bout d'un temps assez long, mais qui peut être nettement raccourci si on mélange le milieu avec une cuiller², on observe une couleur uniforme dans le verre, signe que les molécules de colorant se sont réparties de manière uniforme dans l'eau.

1. Le processus mis en œuvre s'appelle la diffusion, et sera étudié au second semestre dans les cas simples.

2. Le phénomène mis en jeu est alors la convection.

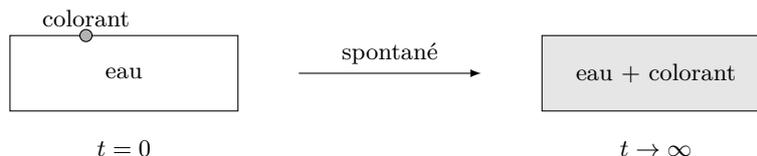


FIGURE 2 – Équilibre de composition.

Dans le cas simple d'un système de faible dimension contenant des substances électriquement neutres³ :

- la concentration de chaque substance est uniforme au sein du système,
- et si le système est ouvert, la composition de chaque substance est la même dans le système et le monde extérieur.

Dans le cours de thermodynamique de première année, l'équilibre de composition est toujours vérifié tout au long de la transformation, et il ne sera pas utile de s'en préoccuper.

1.2.3 Équilibre thermique

Considérons le dispositif ci-dessous composé deux compartiments séparés par une paroi et contenant deux fluides (liquide ou gaz) à deux températures différentes T_1 et T_2 . On escamote la paroi et on attend « assez » longtemps. On observe qu'au bout d'un certain temps, la température s'uniformise dans le dispositif et se stabilise à une valeur qui reste constante.



FIGURE 3 – Mise à l'équilibre thermique au sein du système.

Pour un système non isolé, c'est-à-dire dont les parois sont perméables aux échanges d'énergie, la température du système évolue spontanément vers une uniformisation avec celle du monde extérieur. Ce phénomène facilement mis en évidence dans la vie courante : un verre de thé refroidit spontanément jusqu'à atteindre la température de l'air ambiant, une maison non chauffée se refroidit jusqu'à atteindre la température extérieure, etc.

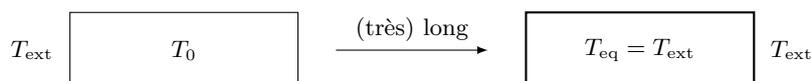


FIGURE 4 – Mise à l'équilibre thermique entre le système et le monde extérieur.

En conclusion, à l'équilibre thermique, la **température est uniforme et constante** dans le système :

$$\boxed{\text{À l'équilibre : } T_{\text{système}} = \text{cte}} \quad (1)$$

et si le système n'est pas isolé, la température d'équilibre du système est celle du monde extérieur⁴ :

$$\boxed{\text{À l'équilibre : } T_{\text{système non isolé}} = \text{cte} = T_{\text{ext}}} \quad (2)$$

3. Pour les systèmes de grande dimension, les choses sont plus compliquées. Il peut y avoir des problèmes de stratification par exemple. Il faut raisonner avec un outil plus général que la concentration, appelé le potentiel chimique, qui sera vu en seconde année. Pour les systèmes contenant des substances ioniques, le potentiel chimique doit être généralisé en potentiel électrochimique.

4. Notons que l'équilibre de température, qui est toujours observé expérimentalement, n'a rien d'une évidence, et est posé comme un principe, parfois appelé le « principe zéro » de la thermodynamique.

Sauf dans les cas où il peut y avoir des phénomènes de convection (agitation active au sein du système, paroi non matérielle entre le système et le monde extérieur telle qu'une porte ouverte, etc), **l'équilibre thermique, surtout à travers une paroi solide, est atteint lentement.**

1.2.4 Équilibre mécanique

Considérons le dispositif ci-dessous composé de deux compartiments séparés par une paroi et contenant deux gaz à deux pressions différentes P_1 et P_2 . On escamote la paroi et on observe que très rapidement, la pression s'uniformise dans le dispositif et se stabilise à une valeur qui reste constante⁵.



FIGURE 5 – Mise à l'équilibre mécanique au sein du système.

Lorsque le système est outre séparé du monde extérieur par une paroi fictive, la pression s'égalise avec celle du monde extérieur. De même, si le système est séparé du monde extérieur par une paroi mobile, celle-ci se déplace rapidement et s'immobilise à une position telle que la force totale exercée par le système sur la paroi mobile compense la force que le monde extérieur exerce sur cette même paroi.

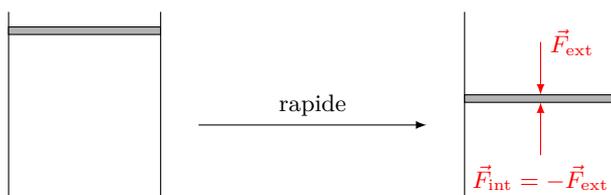


FIGURE 6 – Mise à l'équilibre mécanique entre le système et le monde extérieur.

Dans le cas d'un cylindre séparé du monde extérieur par un piston mobile, schématisé sur la figure 6, l'équilibre correspond à l'immobilisation du piston qui survient lorsque : $\vec{F}_{\text{int}} = -\vec{F}_{\text{ext}}$. Ces forces sont des actions que le gaz intérieur et l'atmosphère extérieure exercent sur chacune des faces du piston, et correspondent donc à des forces pressantes. Si S est la surface du piston, on a donc⁶ :

$$F_{\text{int}} = F_{\text{ext}} \Rightarrow P_{\text{int}} \times S = P_{\text{ext}} \times S \Rightarrow P_{\text{int}} = P_{\text{ext}}$$

On discutera, dans des exemples concrets, de ce que représente exactement P_{ext} , qui ne se limite pas nécessairement à la pression atmosphérique extérieure.

En conclusion, à l'équilibre mécanique, la **pression est uniforme et constante** dans le système :

$$\boxed{\text{À l'équilibre : } P_{\text{système}} = \text{cte}} \quad (3)$$

et dans le cas d'un système fluide séparé du monde extérieur par une paroi mobile, l'équilibre mécanique correspond à l'égalité des pressions (au sens large) de part et d'autre :

$$\boxed{\text{À l'équilibre : } P_{\text{ext}} = P_{\text{système}} \quad \text{avec} \quad P_{\text{ext}} = \frac{F_{\text{ext}}}{S} \quad \text{et} \quad P_{\text{int}} = \frac{F_{\text{int}}}{S}} \quad (4)$$

5. Notons que l'uniformisation de la température n'est vraie que pour les systèmes gazeux de faible taille verticale. Pour les systèmes de grande taille (atmosphère), ou pour les liquides, la pression n'est pas uniforme à l'équilibre, mais suit une loi qui sera vue dans le cours sur la statique des fluides.

6. En mécanique, une force \vec{F} écrite sans la flèche, soit F , correspond par convention à la norme du vecteur : $F = \|\vec{F}\|$.

Sauf dans les cas où les mouvements sont difficile⁷, l'équilibre mécanique est atteint beaucoup plus rapidement que l'équilibre thermique. Il est usuel de considérer que, si l'équilibre thermique est atteint, alors l'équilibre mécanique est réalisé.

1.3 Transformations thermodynamiques

Partant d'un système à l'équilibre, si on modifie les conditions extérieures s'appliquant sur le système, celui-ci évolue vers un nouvel état d'équilibre. Le processus menant de l'état initial à l'état final est appelé une **transformation thermodynamique**. Certaines transformations particulières revêtent une importance conceptuelle et/ou pratique particulière, et des noms leur ont été donnés.

1.3.1 Transformations isochore

Une transformation est **isochore** si le volume du système reste constant pendant toute la transformation.

$$\boxed{\text{isochore} \iff V = \text{cte}}$$

Une transformation d'un gaz enfermé dans une enceinte aux parois rigides est isochore. Dans l'approximation des phases condensées indilatables et incompressibles, celles-ci ne subissent que des transformations isochores; notons cependant que, pour des études thermodynamiques fines, cette approximation est souvent trop grossière⁸.

On peut insister sur le fait que le terme isochore signifie que le volume reste constant à *chaque instant de la transformation*. Le fait que le volume soit le même au début et à la fin $V_{\text{fin}} = V_{\text{ini}}$ n'assure pas le caractère isochore de la transformation : on peut parfaitement imaginer que le système se dilate puis se contracte au cours de la transformation.

1.4 Transformations monobares

Une transformation est **monobare** si la pression totale exercée par le monde extérieur sur le système reste constante pendant la transformation.

$$\boxed{\text{monobare} \iff P_{\text{ext}} = \text{cte}}$$

En pratique une transformation monobare a lieu lorsque le système est au contact mécanique avec le monde extérieur par l'intermédiaire d'une paroi mobile par exemple, et que le monde exerce une force constante sur cette paroi mobile. L'exemple canonique de la transformation monobare est représenté sur la figure 7, et correspond au processus suivant. Partant d'un état d'équilibre, soit le piston immobile, on pose brusquement sur celui-ci une masse M . Le dépôt de cette masse M correspond au début de la transformation, au cours de laquelle le piston descend jusqu'à s'immobiliser à une nouvelle position d'équilibre.

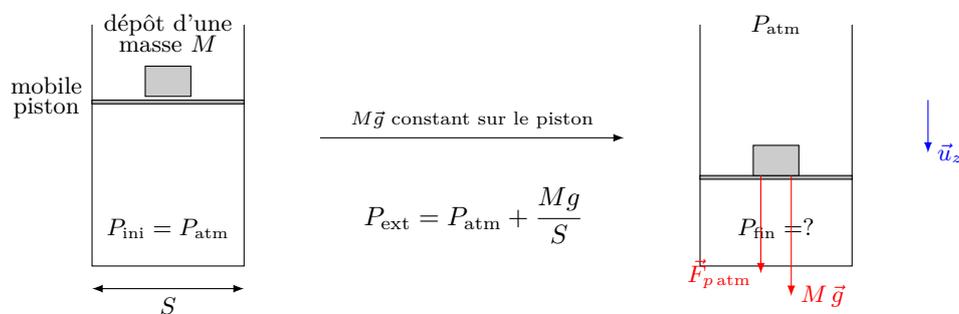


FIGURE 7 – Modèle de la transformation monobare.

7. La mise à l'équilibre mécanique de la lithosphère est par exemple un processus très lent, du fait de l'énormité de la masse du système et des frottements.

8. Il est facile de constater que de l'eau subit des dilatations visibles si on augmente la température de quelques dizaines de degrés.

Les forces qui s'exercent sur la face supérieure du piston, qui est au contact du monde extérieur, sont d'une part la force pressante de l'atmosphère $\vec{F}_{p\text{atm}}$ et d'autre part le poids $M\vec{g}$ de la masse M , qui sont toutes les deux verticales vers le bas. La force totale exercée par le monde extérieur sur la paroi mobile est constante :

$$\vec{F}_{\text{ext}} = \vec{F}_{p\text{atm}} + M\vec{g} = (P_{\text{atm}}S + Mg)\vec{u}_z$$

puisque tous les termes sont constants (pression atmosphérique, surface S du piston, champ de pesanteur g), y compris la masse M puisque celle-ci est posée dès le début de la transformation et jusqu'à la fin.

La force extérieure peut s'interpréter comme une force pressante équivalente. En effet, en factorisant par la surface du piston, on a :

$$\vec{F}_{\text{ext}} = \left(P_{\text{atm}} + \frac{Mg}{S} \right) \times S\vec{u}_z = P_{\text{ext}}S\vec{u}_z \text{ avec } \boxed{P_{\text{ext}} = \frac{F_{\text{ext}}}{S} = P_{\text{atm}} + \frac{Mg}{S}}$$

La pression extérieure équivalente est donc bien une constante tout au long de la transformation et celle-ci est monobare. La formule de P_{ext} ci-dessus peut comporter d'autres termes, par exemple si le piston a lui-même une masse qui s'ajouterait à M ou si d'autres forces constantes s'exercent (par exemple un opérateur qui appuierait avec une force constante sur le piston).

Dans l'exemple précédent, il est important de comprendre que la pression du système et celle du monde extérieur ne sont pas égales au cours de la transformation. En effet, si le piston est à l'équilibre avant le dépôt de la masse M , c'est qu'il y a égalité des pressions $P_{\text{syst}} = P_{\text{atm}}$. Lors du dépôt de M , la pression extérieure devient subitement $P_{\text{atm}} + Mg/S > P_{\text{atm}}$, autrement dit, la pression du monde extérieur devient supérieure à la pression initiale du système. Ce déséquilibre de pression entraîne la descente du piston, qui effectue la compression du gaz intérieur et une augmentation progressive de sa pression. L'immobilisation du piston à sa nouvelle position d'équilibre a lieu lorsque la pression finale du système s'égalise avec la pression extérieure, soit :

$$P_{\text{fin}} = P_{\text{ext}} = P_{\text{atm}} + \frac{Mg}{S}$$

En définitive, dans cette transformation, la pression du système n'est égale à la pression extérieure qu'à l'état final.

1.5 Transformations en quasi-équilibre mécanique

Considérons le même dispositif que précédemment, mais avec un ajout d'une masse totale M non pas d'un coup mais très progressivement. De façon imagée, partant de la situation d'équilibre initial, on ajoute un très petit grain de sable sur le piston, puis un second, puis un troisième, etc jusqu'à avoir déposé une masse totale M . L'ajout d'un grain de sable de masse dm très petite ne modifie que très peu la pression extérieure qui passe de P_{atm} à $P_{\text{atm}} + dm g/S$. Le déséquilibre mécanique est infime, et le piston va descendre imperceptiblement jusqu'à rétablissement de l'équilibre de pression soit $P_{\text{syst}} = P_{\text{atm}} + dm g/S$. L'ajout du second grain de sable entraîne le même processus, et ainsi de suite. Dans cette situation, le déséquilibre de pression dû à l'ajout de chaque grain de sable est minuscule, or l'équilibre mécanique étant atteint rapidement, on peut considérer que la pression du système s'ajuste « instantanément » à la pression extérieure. Autrement dit, la pression extérieure augmente tout au long de la transformation, mais comme cette augmentation est progressive, la pression du système s'ajuste en permanence à la pression extérieure.

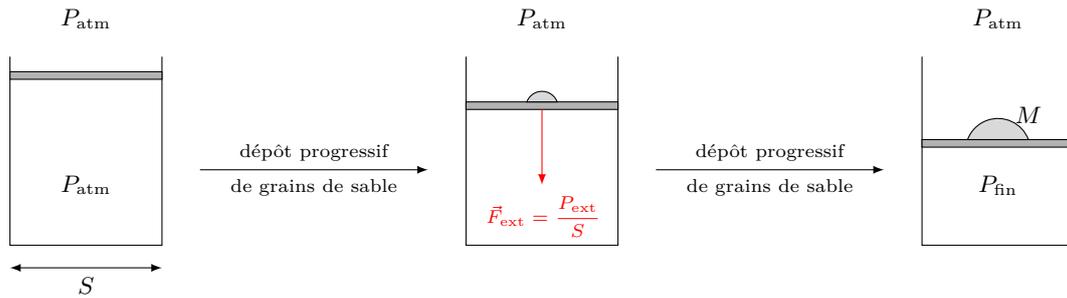


FIGURE 8 – Modèle de la transformation en quasi-équilibre mécanique.

Ce type de transformation, au cours de laquelle la pression extérieure varie progressivement mais assez lentement pour que la pression du système soit quasiment égale à la pression extérieure à chaque instant, est appelée **transformation en quasi-équilibre mécanique**, ou encore quasi-statique⁹. Dans le cas modélisé sur la figure 8, on a à chaque instant : $P_{\text{système}} = P_{\text{atm}} + \frac{mg}{S}$, avec m variant progressivement de 0 à M .

en quasi-équilibre $\iff P_{\text{syst}} = P_{\text{ext}}$ à chaque instant

1.6 Transformations isobares

Une transformation est **isobare** si la pression du système reste constante pendant toute la transformation.

isobare $\iff P_{\text{système}} = \text{cte}$

Une transformation isobare est une transformation monobare et en quasi-équilibre mécanique. En effet, la transformation est isobare si les variations de pression susceptibles de se produire dans le système sont « régularisées » par le monde extérieur. En procédant en quasi-équilibre, on assure que $P_{\text{syst}} = P_{\text{ext}}$ et en procédant de façon monobare, on assure que P_{ext} reste constante, donc que P_{syst} reste constante.

À titre d'exemple, considérons le système de la figure 9. Un gaz est enfermé dans un cylindre fermé par un piston mobile dont la face supérieure est au contact de l'atmosphère de pression constante. Par un procédé adéquat, on refroidit le gaz intérieur ; celui-ci se contracte entraînant le piston vers le bas. Si le refroidissement est lent, la descente du piston est lente, et celui-ci s'ajuste en permanence à une position de quasi-équilibre avec l'extérieur.

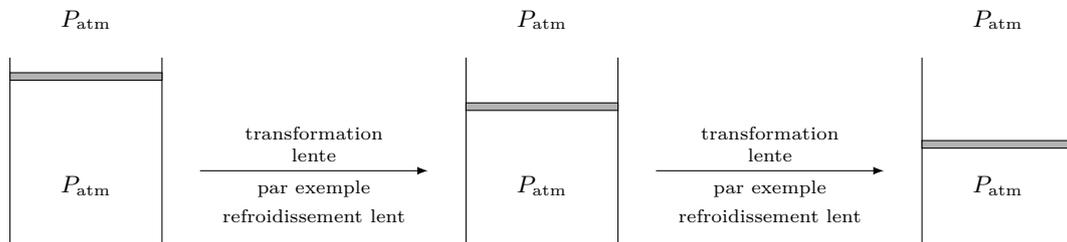


FIGURE 9 – Exemple d'une transformation isobare.

⁹. Ce terme quasi-statique signifie que la paroi mobile ne bouge quasiment pas : à chaque grain de sable ajouté, la descente est imperceptible.

1.7 Transformation monotherme et transformation isotherme

Une transformation est **monotherme** si la température du monde extérieur reste constante pendant la transformation. Cette transformation n'a évidemment d'intérêt que si le système est au contact thermique avec le monde extérieur.

$$\boxed{\text{monotherme} \iff T_{\text{ext}} = \text{cte}}$$

Une transformation est **isotherme** si la température du système reste constante pendant toute la transformation.

$$\boxed{\text{isotherme} \iff T_{\text{système}} = \text{cte}}$$

On verra dans le chapitre sur les transferts thermiques les conditions nécessaires pour la réalisation d'une transformation isotherme.

2 Premier principe de la thermodynamique

En physique, un principe est un énoncé qui n'est pas démontré, mais dont la validité est corroborée par l'expérience, et qui permet de bâtir une théorie à la fois explicative et prédictive¹⁰. La thermodynamique classique est basée sur deux principes fondamentaux, auxquels on a adjoint un troisième principe, puis un principe « zéro »¹¹.

On rappelle que l'énergie d'un système se décompose en un terme d'énergie mécanique, comportant l'énergie cinétique macroscopique E_c , l'énergie potentielle macroscopique E_p , et un terme d'énergie à l'échelle moléculaire : l'énergie interne U . L'énergie totale d'un système est donc :

$$E = E_c + E_p + U$$

2.1 Premier énoncé

On postule que, pour un **système isolé**, l'énergie est **conservative**, c'est-à-dire que :

$$\boxed{\text{l'énergie } E \text{ d'un système isolé est constante.}}$$

Le seul système réellement isolé qu'on connaisse est l'univers entier. En effet, il ne peut échanger ni matière ni énergie avec un monde qui lui soit extérieur. Le premier principe implique donc que l'énergie de l'univers soit constante. Considérons maintenant un système quelconque. L'univers peut se décomposer en ce système et le monde extérieur à ce système : $\{\text{univers}\} = \{\text{système}\} \cup \{\text{extérieur}\}$. Il s'ensuit que l'énergie de l'univers est la somme de deux contributions :

$$E_{\text{univ}} = E_{\text{syst}} + E_{\text{ext}}$$

Au cours d'une transformation quelconque, la variation d'énergie de l'univers est évidemment nulle ; en revanche, l'énergie du système et celle du monde extérieur peuvent varier. D'après l'équation précédente, on a alors :

$$\Delta E_{\text{univ}} = 0 = \Delta E_{\text{syst}} + \Delta E_{\text{ext}} \Rightarrow \Delta E_{\text{syst}} = -\Delta E_{\text{ext}}$$

10. Le mot « principe » est donc équivalent au mot « axiome » qu'on utilise pour énoncer les fondements de la géométrie euclidienne, ou au mot « postulat » qu'on utilise pour la théorie classique de l'électromagnétisme (postulats de Maxwell).

11. Les second et troisième principes seront vu dans le chapitre suivant. Le principe « zéro » est l'appellation actuelle du constat qu'un système tend spontanément vers l'équilibre thermique en son sein et avec le monde extérieur, ce qu'on a décrit dans le chapitre 2 : *Équilibre d'un système thermodynamique*.

2.2 Second énoncé

L'équation précédente suggère évidemment que, si l'énergie totale est restée constante, en revanche sa répartition a changé au sein de l'univers. Il y a eu un transfert d'énergie entre le monde extérieur et le système : $\Delta E_{\text{sys}} = E_e$, où E_e est l'énergie échangée par le système avec le monde extérieur¹².

Les échanges d'énergie peuvent se faire sous deux formes très différentes qu'on étudiera en détail dans les deux chapitres suivants : le travail noté W et le transfert thermique¹³ noté Q . En conséquence, on peut écrire :

$$\Delta E_{\text{sys}} = W_{\text{reçu}} + Q_{\text{reçue}}$$

avec une définition algébrique d'une quantité reçue : un travail reçu et une chaleur reçue positifs induisent une augmentation de l'énergie du système, ce qui correspond à une entrée d'énergie dans le système en provenance du monde extérieur ; inversement, un travail ou une chaleur reçus négatifs traduisent une sortie d'énergie du système vers le monde extérieur. Afin de donner tout de suite la formulation la plus complète, on peut ajouter que le travail est usuellement séparé en deux termes : le travail des forces pressantes W_p et les autres travaux W^* . En définitive, le premier principe de la thermodynamique s'écrit :

$$\boxed{\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U = (E_c + E_p + U)_{\text{fin}} - (E_c + E_p + U)_{\text{ini}} = W_{\text{reçu}} + Q_{\text{reçue}}} = W_{p \text{ reçu}} + W_{\text{reçu}}^* + Q_{\text{reçue}} \quad (5)$$

L'énoncé précédent est une formulation « globale » du premier principe, dans laquelle on considère globalement ce qui se passe entre l'instant initial et l'instant final, sans se préoccuper de tout ce qui s'est passé entre les deux états extrêmes, et en particulier sans se préoccuper de savoir à quelle vitesse la transformation a eu lieu. Pour avoir une analyse plus fine des échanges énergétiques au cours de la transformation, il faut raisonner non plus de façon globale mais infinitésimale. Pour une transformation infinitésimale du système, et en appelant δW et δQ les quantités infinitésimales de travail et de chaleur, l'énoncé du premier principe devient :

$$\boxed{dE_c + dE_p + dU = \delta W_{\text{reçu}} + \delta Q_{\text{reçue}} = \delta W_{p \text{ reçu}} + \delta W_{\text{reçu}}^* + \delta Q_{\text{reçue}}} \quad (6)$$

Il est impératif d'être rigoureux dans les notations.

- L'énergie du système subit une variation, notée avec le symbole Δ à l'échelle macroscopique, et avec le symbole d à l'échelle infinitésimale. Ainsi ΔU se lit « la variation globale de U » et dU se lit « la variation infinitésimale de U ».
- Le travail et l'énergie thermique s'échangent entre le système et le monde extérieur. À l'échelle macroscopique, ils sont notés avec une lettre majuscule simple $W_{\text{reçu}}$ le « travail reçu » et $Q_{\text{reçue}}$ « l'énergie thermique reçue ». À l'échelle infinitésimale, on les note avec la lettre minuscule grecque δ qui signifie « quantité infinitésimale ».

2.3 Propriétés de l'énergie interne

2.3.1 Additivité de l'énergie interne

La propriété fondamentale de l'énergie interne est qu'il s'agit d'une **fonction d'état** ; sa variation ne dépend que des états extrêmes :

$$\boxed{\Delta U = U_{\text{fin}} - U_{\text{ini}}} \quad (7)$$

Pour un système comportant une quantité de matière n et de masse m , on peut définir :

- l'**énergie interne molaire** $U_m = U/n$ en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$,
- l'**énergie interne massique** $u = U/m$ en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$,

12. Lorsqu'une grandeur varie, on peut *a priori* imaginer deux causes : un échange avec le monde extérieur (entrée ou sortie) ou une création (apparition ou disparition). Dans la mesure où on postule que l'énergie est conservative, il n'y a pas de terme de création. Cependant, dans certaines situations, l'énergie peut revêtir différentes formes : chimique, nucléaire, cinétique potentielle, etc, et peut être convertie d'une forme à une autre, ce qui peut donner l'illusion (fausse) qu'il y a création d'énergie.

13. Le transfert thermique a longtemps été appelé la « chaleur », un terme qui est dorénavant à proscrire.

qui sont reliées par la double égalité : $U = n \times U_m = m \times u$

L'énergie interne est une **grandeur extensive**, et elle est donc **additive**. Si un système est l'association de plusieurs sous-systèmes, l'énergie interne totale est la somme de celle de ses sous-systèmes : $U = U_1 + U_2 + \dots$. Pour un système composé de N sous-systèmes (phases différentes, constituants différents), où n_j est la quantité de matière du j^e sous-système dont l'énergie interne molaire est $U_{m,j}$, on peut donc écrire de façon tout-à-fait générale :

$$U = \sum_{j=1}^N n_j U_{m,j}$$

2.3.2 L'énergie interne ne dépend que de T

Pour un gaz supposé parfait ou une phase condensée supposée indilatable et incompressible, on a déjà discuté que U ne dépend que de T , en première approximation¹⁴. Dans le cas des gaz parfait, c'est la première loi de Joule.

La variation d'énergie interne en fonction de la variation de température s'écrit, pour une transformation macroscopique :

$$\Delta U = C_v \Delta T \text{ soit } U_{\text{fin}} - U_{\text{ini}} = C_v (T_{\text{fin}} - T_{\text{ini}}) \quad (8)$$

Pour une transformation infinitésimale, cela s'écrit :

$$dU = C_v dT \quad (9)$$

On rappelle que le facteur de proportionnalité C_v s'appelle la capacité thermique à volume constant. Pour une quantité de matière n ou une masse m d'un gaz donné :

$$C_v = n \times C_{vm} = m \times c_v$$

avec C_{vm} la capacité thermique molaire à volume constant, et c_v la capacité thermique massique à volume constant de ce gaz.

Dans le cas d'une phase condensée, on note simplement C la capacité thermique, C_m la capacité thermique molaire, et c la capacité thermique massique de cette phase condensée.

2.4 Les deux modes de transfert d'énergie

Il existe deux modes principaux de transfert de l'énergie entre le système et le monde extérieur, dont les modalités sont fondamentalement différentes, et dont les conséquences pour l'utilisateur sont totalement différentes.

2.4.1 Transfert d'énergie sous forme de travail

Le **travail** est un échange d'énergie **associé à des modifications macroscopiques** du système, qui déplacent en bloc l'édifice moléculaire.

- Le travail électrique est un transfert d'énergie associé au déplacement collectif des électrons dans un conducteur (courant électrique).
- Le travail des forces pressantes est associé à un mouvement d'une paroi du système qui **modifie le volume** de celui-ci.

Le travail électrique est inclus dans le terme W^* dans l'énoncé du premier principe⁵. Le travail des forces pressantes correspond au terme W_p , qui est fondamental dans beaucoup d'applications liées aux machines¹⁵.

14. En BCPST, on se placera systématiquement dans ce modèle. Dans le cas général des systèmes divariants, l'énergie interne est une fonction de deux paramètres ; on choisit usuellement d'écrire $U(T,V)$.

15. On reviendra sur le calcul du travail des forces pressantes dans le prochain chapitre, et son utilité dans l'étude des machines sera vu au second semestre.

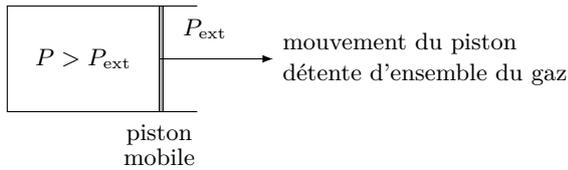


FIGURE 10 – Travail des forces pressantes.

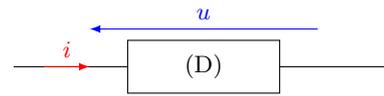


FIGURE 11 – Travail électrique.

Le travail est un **échange ordonné d'énergie** ; l'énergie libérée par un système sous forme de travail est utilisable¹⁶. Le travail est qualifié de **forme utile de l'énergie**.

2.4.2 Transfert d'énergie thermique

Le transfert thermique est un transfert d'énergie par des **mouvements désordonnés**, non maîtrisable par l'expérimentateur. Les transferts thermiques peuvent se faire selon trois modes différents¹⁷.

- Lors du transfert thermique à travers un milieu matériel séparant deux milieux de températures différentes, on parle de **conduction thermique**.
- Le transfert thermique peut être associé à un mouvement d'ensemble de matière. Ainsi, au cours d'une montée de lave, la chaleur est transférée de l'intérieur de la Terre vers l'extérieur, parce que la lave chaude monte. C'est le phénomène de **convection thermique**¹⁸.
- Enfin, le transfert thermique peut être effectué par **rayonnement**. Chacun peut faire l'expérience de chaleur transférée lorsqu'on se met dans un rayon de Soleil plutôt qu'à l'ombre¹⁹.

Il peut être intéressant dans de multiples situations d'éviter les transferts thermiques, soit qu'on souhaite confiner l'énergie à l'intérieur d'un système (isolation d'un logement), soit qu'on souhaite éviter les transferts thermiques afin de maximiser les transferts ordonnés d'énergie.

Une transformation telle qu'aucun transfert thermique n'ait lieu entre le système et le milieu extérieur est appelée une **transformation adiabatique**.

$$\text{adiabatique} \iff Q_{\text{reçue}} = 0$$

On admet qu'une transformation peut être considérée comme adiabatique²⁰ si :

- le système est enfermé dans une enceinte dont les parois sont imperméables au transfert thermique, appelées des parois **calorifugées** ou **athermanes** (comme les parois d'un thermos),
- OU si la transformation est très rapide.

On appelle **parois diathermanes** des parois qui permettent les échanges thermiques.

16. La détente ordonnée d'un gaz peut ainsi entraîner un mouvement de translation du piston, qui peut aisément être converti en mouvement de rotation. C'est le principe d'un moteur de voiture.

17. On reviendra sur le transfert thermique dans le chapitre 5.

18. La convection thermique étant liée à un transfert de matière ne peut pas être étudiée dans le cadre des systèmes fermés. Elle sera abordée en seconde année.

19. Le phénomène de rayonnement est un mode de transfert propre au transfert thermique ; il ne peut être étudié qu'en relation avec l'électromagnétisme.

20. Les conditions opératoires pour réaliser une transformation adiabatique ou isotherme seront détaillées au chapitre 5.