

Thermodynamique

Chapitre 2 - Premier principe de la thermodynamique

Dans le premier chapitre, nous avons défini la température cinétique par la relation :

$$\frac{1}{2} m_o \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

Dans ce chapitre, nous allons écrire le premier principe de la thermodynamique qui traduit la conservation de l'énergie du système.

Il fait intervenir une nouvelle grandeur **U** appelée **énergie interne**.

I. Premier principe de la thermodynamique

1. Énergie interne U

Soit Σ un système **fermé** (c'est-à-dire un *système n'échangeant pas de matière avec l'extérieur*) évoluant entre deux états d'équilibre décrits par un nombre restreint de variables appelées **variables** ou **paramètres d'état**.

On associe à Σ :

- une énergie cinétique macroscopique $E_{c,\text{macro}}$;
- une énergie potentielle macroscopique $E_{p,\text{macro}}$;

- une énergie cinétique microscopique $E_{c,\text{micro}}$: elle correspond au mouvement d'agitation thermique désordonné des constituants du système. *Dans le cas d'un gaz monoatomique, les seuls déplacements sont des translations, pour des molécules on a en plus des rotations, des vibrations ... qui contribuent à l'énergie cinétique microscopique.* Nous avons vu dans le premier chapitre que cette énergie d'agitation thermique augmente avec la température.
- une énergie potentielle microscopique $E_{p,\text{micro}}$: elle est liée aux interactions entre les constituants de Σ . Exemples :

On définit l'**énergie interne** U de Σ comme la somme :

$$U = E_{c,\text{micro}} + E_{p,\text{micro}}$$

L'énergie interne U est une **fonction d'état** : sa valeur ne dépend que des variables d'état (température T , pression P ...).

L'énergie interne U est une **grandeur extensive** : on l'obtient en sommant les énergies cinétiques et potentielles de tous les constituants de Σ . On peut écrire :

$$U = m u = n U_m$$

2. Énoncé du premier principe

Nous allons utiliser la notation ΔX qui signifie "variation de X ", par exemple :

$$\Delta T = T_f - T_i$$

$$\Delta U = U_f - U_i$$

Soit Σ un système fermé évoluant entre deux états d'équilibre :

$$\Delta (E_{c,\text{macro}} + E_{p,\text{macro}} + U) = Q + W$$

Cette année, l'énergie cinétique et l'énergie potentielle macroscopiques seront le plus souvent constantes et on écrira le premier principe de la thermodynamique sous la forme :

$$\Delta U = Q + W$$

*La variation d'énergie interne de Σ est égale à la somme du **transfert thermique Q reçu** par Σ et du **travail W reçu** par Σ .*

Si les états (i) et (f) sont peu différents (*si on modifie peu la température par exemple*), on écrit :

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

II. Les transferts d'énergie : Q et W

Considérons un gaz dans une enceinte fermée, nous avons vu que l'énergie interne U est a priori liée à la température T (*lorsque T augmente l'énergie cinétique microscopique des constituants du gaz augmente*) et à la pression (*lorsque P augmente les constituants du gaz sont plus proches les uns des autres et leurs interactions augmentent*). On modifie U par exemple :

1. Les transferts thermiques

Il existe 3 modes de transferts thermiques :

- Conduction : transfert de proche en proche sans transfert de matière ;
- Convection : transfert assuré par le déplacement macroscopique d'un fluide ;
- Rayonnement : transfert assuré par le rayonnement électromagnétique : il peut s'effectuer même en absence de milieu matériel (ex : Terre réchauffée par le rayonnement solaire).

Les parois de Σ peuvent être **calorifugées** ou **athermanes** : elles empêchent alors tout transfert thermique avec l'extérieur. On dit que la transformation est **adiabatique** :

En pratique, cela revient à utiliser un calorimètre. Lorsqu'une transformation est rapide, on considère souvent que les transferts thermiques n'ont pas le temps de s'effectuer et que la transformation est adiabatique.

Si les parois ne sont pas calorifugées, on dit qu'elles sont diathermes. Le transfert thermique Q est alors non nul. Il peut résulter de la mise en contact du système avec un **thermostat** : l'équilibre thermique impose alors l'égalité entre la température finale de Σ et la température du thermostat T_o (*système de grande extension dont la température est constante*). On distingue alors :

- Les transformations **isothermes** : transformation lente de façon à avoir en permanence équilibre thermique entre Σ et le thermostat :

$$T = T_o$$

- Les transformations **monothermes** : dans le cas d'une transformation "brutale" l'équilibre thermique avec le thermostat n'est réalisé que dans l'état final :

$$T_f = T_o$$

2. Travail des forces de pression

Le travail W sera en général celui des forces de pression.

Le travail élémentaire des forces de pression :

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV$$

- Le produit PV a donc la dimension d'une énergie :

$$1\text{Pa}\cdot\text{m}^3 = 1\text{J}$$

- Lors d'une **compression** : $dV < 0$; le travail élémentaire $\delta W > 0$. Il faut fournir un travail pour comprimer Σ .
- Lors d'une **détente** : $dV > 0$ et le travail $\delta W < 0$: dans ce cas c'est Σ qui fournit $-\delta W$ à l'extérieur.
- Si la transformation est effectuée lentement, de façon à ce que l'équilibre mécanique soit vérifié à chaque instant, on peut écrire :

$$\begin{aligned} P_{\text{ext}} &= P \\ \Rightarrow \delta W &= -P dV \end{aligned}$$

Exemples de calculs du travail des forces de pression

Dans tous les cas, on considère dans l'état d'équilibre initial n moles d'un gaz parfait à la pression P_i et à la température T_i dans une enceinte de volume V_i .

Transformation **monobare** :

La pression extérieure P_{ext} constante est inférieure à la pression initiale P_i , l'enceinte est fermée par un piston initialement bloqué. On libère le piston.

Transformation monobare : transformation brutale, au cours de laquelle la pression extérieure est constante.

Transformation **isobare** :

L'enceinte est fermée par un piston mobile. La pression initiale est égale à la pression extérieure : $P_i = P_{ext}$. On modifie lentement la température de façon à ce que le volume passe de V_i à V_f .

Transformation isobare : transformation lente, au cours de laquelle la pression du système est constamment égale à la pression extérieure.

Transformation **isochore** :

L'enceinte est rigide : son volume ne peut pas varier. On suppose que les parois sont diathermes. On place l'enceinte en contact avec un thermostat à la température $T_o > T_i$ (cette transformation brutale est également dite **monotherme**).

Transformation isochore : transformation à volume constant.

Transformation **isotherme** :

L'enceinte est fermée par un piston mobile, les parois sont diathermes et le système est en contact avec un thermostat à la température T_o . On modifie lentement le volume qui passe de V_i à V_f , l'équilibre thermique avec le thermostat étant vérifié à chaque instant.

Transformation isotherme : transformation lente au cours de laquelle le système est en équilibre thermique avec un thermostat. La température du système est alors constante au cours de la transformation.

3. Capacité thermique

On constate que l'on peut calculer le travail des forces de pression W par intégration. Le transfert thermique Q est soit nul (cas d'une transformation **adiabatique**) soit déterminable à partir du premier principe :

$$\Delta U = Q + W \Rightarrow Q = \Delta U - W$$

L'énergie interne U est une fonction d'état extensive. On peut déterminer la fonction $U(T,V)$ expérimentalement ou par modélisation :

- Calorimétrie : on place un échantillon de masse m dans un four de volume V_o fixé. On apporte un transfert thermique Q connu (à l'aide d'une résistance chauffante par exemple) et on mesure la variation de température correspondante :

$$dU = \delta Q \Rightarrow U(T, V_o) - U(T_o, V_o) = \int_i^f \delta Q$$

- Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique (GPM) :
 - L'énergie cinétique microscopique :

$$E_{c,\text{micro}} = N * \frac{1}{2} m_o u^2 = n \mathcal{N}_A * \frac{3}{2} k_B T$$

Soit :

$$E_{c,\text{micro}} =$$

- L'énergie potentielle microscopique est nulle car le modèle du gaz parfait considère des particules ponctuelles sans interaction.

On peut ainsi écrire :

$$U_{\text{GPM}} =$$

On regroupe ces résultats en introduisant la capacité thermique à volume constant :

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

$$C_V = n C_{V,m} = m c_V$$

Première loi de Joule : l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température :

$$U(T)$$

$$dU = C_V dT = nC_{V,m} dT$$

$$\Delta U = C_V \Delta T = nC_{V,m} \Delta T$$

— Pour un gaz parfait monoatomique (gaz noble) :

$$C_V = \frac{3}{2}nR$$

$$\Rightarrow dU = \frac{3}{2}nR dT ; \Delta U = \frac{3}{2}nR \Delta T$$

— Pour un gaz parfait diatomique (O₂, N₂, air ...) :

$$C_V = \frac{5}{2}nR$$

$$\Rightarrow dU = \frac{5}{2}nR dT ; \Delta U = \frac{5}{2}nR \Delta T$$

On peut considérer que l'énergie interne d'une phase condensée (solide - liquide) ne dépend que de la température :

$$dU \simeq m c dT$$

$$\Delta U = m c \Delta T$$

c désignant ici la **capacité thermique massique** du corps considéré.

Exemple : la capacité thermique massique de l'eau liquide est :

$$c \simeq 4.10^3 \text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

Combien de temps faut-il pour faire bouillir 1L d'eau initialement à 20°C avec une bouilloire fournissant 2kW ?