

Premier principe de la thermodynamique

Plan du cours

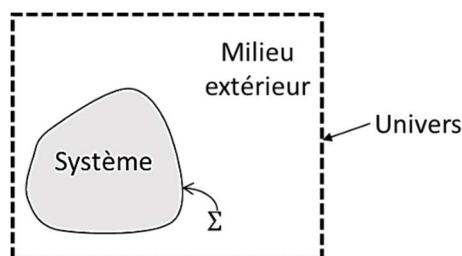
1. Transformations thermodynamiques	1
1.1. Définitions	1
1.2. Conditions sur l'évolution	1
1.3. Conditions sur le milieu extérieur	2
1.4. Conditions sur l'une des grandeurs d'état du système	2
2. Énergie échangée au cours d'une transformation	2
2.1. Convention	2
2.2. Travail	2
2.3. Transferts thermiques	3
3. Premier principe de la thermodynamique	4
3.1. Énoncés du 1 ^{er} principe	4
3.2. Un exemple à connaître : détente de Joule-Gay-Lussac	5
4. Une nouvelle fonction d'état : l'Enthalpie	5
4.1. Transformation monobare et définition de l'enthalpie	5
4.2. Capacité thermique à pression constante	6
4.3. Application aux gaz parfaits	6
4.4. Application aux phases condensées	6
4.5. Application aux changements d'état	7

1. Transformations thermodynamiques

1.1. Définitions

Définition : Système (rappel)

Un système est composé d'un corps ou d'un ensemble de corps séparés de l'ensemble de l'univers (milieu extérieur) par une surface Σ . Cette surface peut être réelle (gaz dans une enceinte) ou fictive.

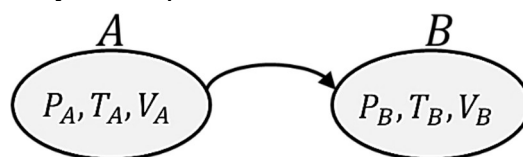


Définition : Transformation thermodynamique

La transformation est l'évolution du système entre l'état initial et l'état final, qui sont tous deux des états d'équilibre. Elle a lieu car on libère une contrainte ou on en impose une nouvelle.

Au cours de la transformation :

- le système peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur,
- les grandeurs d'état du système peuvent évoluer.



1.2. Conditions sur l'évolution

Définition : Transformation quasi-statique

Une **transformation quasi-statique** est constituée d'une succession continue d'états d'équilibre du système.

Définition : Transformation réversible

Une **transformation réversible** se fait par une **succession continue d'états d'équilibre**. De plus, il faut que le système puisse repasser par tous les états antérieurs lorsque l'on fait varier en sens inverse les différents paramètres d'états.

Une transformation réversible est forcément quasi-statique, mais le contraire n'est pas vrai.

1.3. Conditions sur le milieu extérieur**Définition : Caractériser une transformation thermodynamique**

On peut réaliser des transformations durant lesquelles un paramètre du **milieu extérieur** reste constant :

- Transformation **monotherme** : le système est en relation avec une seule source de température constante T_{ext} ;
- Transformation **monobare** : le milieu extérieur est à pression constante P_{ext} ;

En pratique, toute transformation à l'air libre sera considérée comme monobare.

1.4. Conditions sur l'une des grandeurs d'état du système**Définition : Caractériser une transformation thermodynamique**

On peut réaliser des transformations durant lesquelles **l'un des paramètres d'état du système** reste constant :

- Transformation **isotherme** : la température du système reste constante et l'équilibre thermodynamique interne du système est vérifié à tout instant ;
- Transformation **isobare** : la pression du système reste constante et l'équilibre thermodynamique interne du système est vérifié à tout instant ;
- Transformation **isochore** : le volume du système reste constant.

Une transformation isotherme est forcément monotherme, mais le contraire n'est pas vrai.

Une transformation isobare est forcément monobare, mais le contraire n'est pas vrai.

2. Énergie échangée au cours d'une transformation**2.1. Convention****Convention : Valeur algébrique des échanges d'énergie**

Les échanges énergétiques sont exprimés en valeur algébrique. Il faut ainsi définir une convention pour leurs signes. On utilise la **convention du comptable** :

- Tout transfert contribuant à faire augmenter l'énergie du système est compté positivement. « Tout ce qui rentre est positif ».
- Tout transfert contribuant à faire diminuer l'énergie du système est compté négativement. « Tout ce qui sort est négatif ».

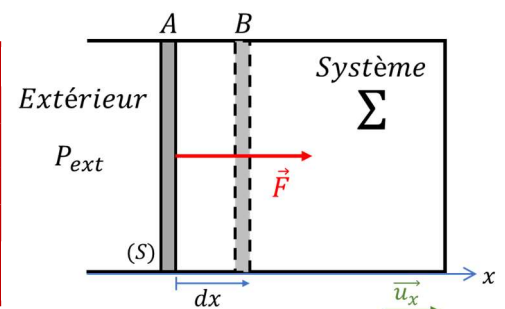
2.2. Travail**2.2.1. Travail des forces de pression****Définition : Travail des forces de pression**

Le **travail élémentaire des forces de pression extérieure** agissant sur un système peut s'exprimer par :

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

Ainsi pour une transformation $A \rightarrow B$, le travail sur le chemin s'exprime par :

$$W = \int_{V_A}^{V_B} -P_{ext} \cdot dV$$



On sera attentif au signe du travail :

- $\delta W > 0, dV < 0$: correspond à une compression, le fluide reçoit effectivement du travail ;
- $\delta W < 0, dV > 0$: correspond à une dilatation, le fluide fournit effectivement du travail à l'extérieur.

Méthode : Expression pour des transformations particulières

- Lors d'une **transformation isochore**, le travail W des forces de pression reçu par le système est nul : $W = 0$.
- Lors d'une **transformation monobare**, le travail W des forces de pression reçu par le système vaut :

$$W = P_{ext} \cdot (V_A - V_B)$$

- Lors d'une **transformation isotherme d'un gaz parfait**, le travail W des forces de pression reçu par le système vaut :

$$W = \int_{V_A}^{V_B} -\frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right)$$

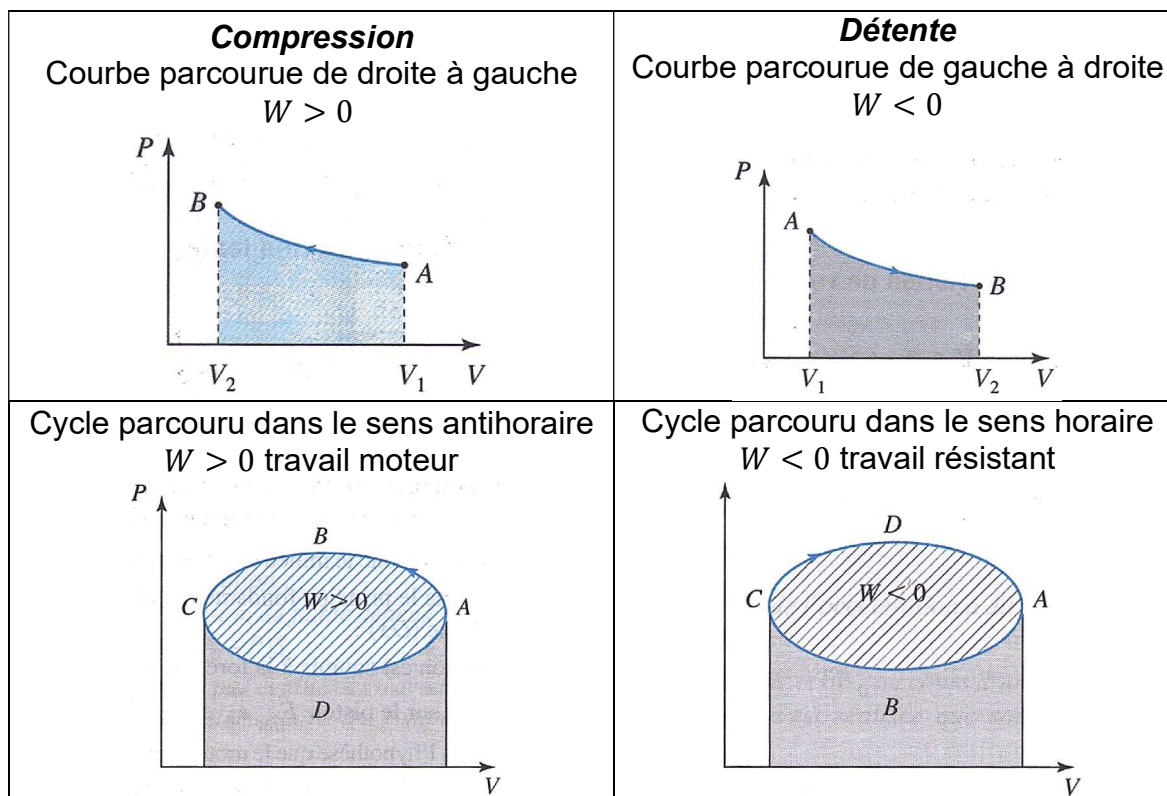
2.2.2. Lien avec la représentation graphique**Définition : Diagramme de Watt**

Le diagramme de Watt est un diagramme thermodynamique représentant la pression exercée par milieu extérieur en fonction du volume du cylindre.

Pour un système fermé (masse constante) et pour une transformation avec équilibre mécanique à tout instant, le diagramme de Watt s'assimile au diagramme de Clapeyron.

Méthode : Lecture graphique du travail des forces de pression

Dans un diagramme de Watt (ou un diagramme de Clapeyron pour un système fermé et en équilibre mécanique avec l'extérieur à chaque instant), le **travail des forces de pression est l'opposé de l'aire sous la courbe** :

**2.3. Transferts thermiques****Définition : Transfert thermique**

Le **transfert thermique** correspond à tout transfert d'énergie autre que via un travail. Contrairement au travail qui met en jeu le plus souvent des mouvements macroscopiques, le transfert thermique se fait à l'échelle microscopique.

La quantité d'énergie échangée par transfert thermique est appelée **chaleur** et se note Q .

Principe : « Principe zéro de la thermodynamique »

Deux systèmes isolés, mis en contact thermique, tendent vers l'équilibre thermique. Ils sont alors à la même température.

Deux corps sont à l'équilibre thermique (chaleur échangée $Q = 0$) s'ils sont à la même température.

Les transferts thermiques se font spontanément des corps chauds vers les corps froids :

- Si $T_{syst} < T_{ext}$ alors $Q > 0$
- Si $T_{syst} > T_{ext}$ alors $Q < 0$

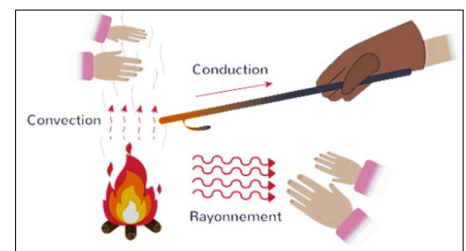
2.3.1. Les modes de transfert thermique**Définition : Les 3 modes de transfert thermique**

Par **conduction thermique** : C'est un transfert d'énergie de proche en proche, sans mouvement d'ensemble du système. La conduction peut avoir lieu dans les solides et les fluides. Exemple : Une barre métallique chauffée à une extrémité voit sa température augmenter progressivement.

Par **convection thermique** : C'est un transfert d'énergie s'accompagnant d'un mouvement d'ensemble de tout ou partie du système. Elle ne peut se faire que dans les fluides. Exemple : L'eau dans une casserole, les mouvements des masses d'air, le manteau terrestre...

Par **rayonnement** : tout corps chaud rayonne de l'énergie sous forme d'ondes électromagnétiques. Ces ondes peuvent être réabsorbé par un autre corps. Il y a ainsi transfert de chaleur sans contact.

Exemple : Le Soleil, les parasols chauffants sur les terrasses de café, la cheminée à travers la vitre...

**2.3.2. Les conditions associées aux transferts thermiques****Définition : Thermostat**

En thermodynamique, un **thermostat** est un système fermé de température constante, susceptible d'être utilisé pour réaliser des transferts thermiques avec un corps placé à son contact. Ainsi, lorsqu'un système est en contact avec un thermostat, celui-ci reçoit ou perd de la chaleur du thermostat. Toutefois, la température du thermostat reste constante.

Une transformation est monotherme si le système n'échange de l'énergie par transferts thermiques qu'avec un et un seul thermostat.

Définition : Transformation adiabatique

Une **transformation adiabatique** est une transformation au cours de laquelle le système **n'échange pas de chaleur** Q avec le milieu extérieur : $Q = 0$.

En pratique, on pourra considérer une transformation comme adiabatique si le système est placé dans un récipient aux **parois athermanes** (qui n'autorisent pas les transferts thermiques). Le récipient est dit calorifugé.

Si la transformation est brève et ne permet pas la mise en place d'un équilibre thermique avec l'extérieur, la transformation peut aussi être considérée comme adiabatique.

3. Premier principe de la thermodynamique**3.1. Enoncés du 1^{er} principe****Principe : Premier principe de la thermodynamique (version complète)**

Pour un **système fermé**, au cours d'une transformation d'un état d'équilibre A à un état d'équilibre B, la **variation d'énergie ΔE du système** ne dépend que de A et de B (l'énergie est une fonction d'état).

Elle est égale à la somme des énergies reçues par le système :

$$\underbrace{E(B) - E(A)}_{\Delta E} = \underbrace{U(B) - U(A)}_{\Delta U} + \underbrace{E_m(B) - E_m(A)}_{\Delta E_m} = W + Q$$

Principe : Premier principe de la thermodynamique (version la plus utile)

Pour un système fermé macroscopiquement au repos ($\Delta E_m = 0$), la variation d'énergie interne ΔU est égale à la somme des énergies reçues par le système :

$$\Delta U = W + Q$$

Méthode : Déterminer la variation d'énergie interne

L'énergie interne U est une « **fonction d'état** ». Elle est donc définie par la donnée des différents paramètres d'état : P , T , V . C'est une grandeur extensive. La variation d'énergie interne ΔU **est indépendante du chemin suivi** entre l'état initial et l'état final.

Pour calculer ΔU on pourra donc « choisir » le type de transformation reliant A et B qui nous permettra de réaliser **le calcul le plus simple** de ΔU . Par exemple une transformation réversible, quasi-statique, même s'il s'agit d'une transformation purement théorique.

Principe : Premier principe de la thermodynamique (formulation différentielle)

Pour un système fermé subissant une **transformation infinitésimale** entre deux états d'équilibre infiniment proches, le premier principe de la thermodynamique s'écrit :

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

Méthode : Remarque sur les notations différentielles

Il est important dans l'application de ce théorème de faire la différence entre deux notations :

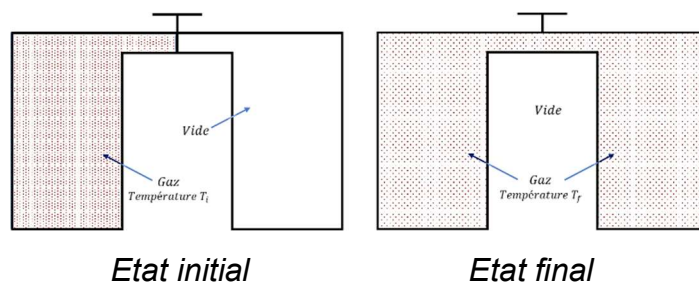
- La différentielle exacte dU (« *d droit* ») est telle que $\Delta U = \int_A^B dU = U_B - U_A$. Elle correspond donc à la variation infinitésimale de la fonction U , indépendante du chemin suivi.
- Les échanges d'énergies élémentaires δW et δQ qui sont attachés au chemin suivi :

$$W_1 = \int_{\widehat{AB}, \text{chemin 1}} \delta W \quad \text{et} \quad W_2 = \int_{\widehat{AB}, \text{chemin 2}} \delta W$$

3.2. Un exemple à connaître : détente de Joule-Gay-Lussac**Définition : Détente de Joule-Gay-Lussac**

Une détente adiabatique dans le vide, dite de Joule-Gay-Lussac, est une détente à énergie interne constante, ou une **détente isoénergétique**.

Si, au cours d'une détente adiabatique dans le vide, dite de Joule-Gay-Lussac, la température d'un gaz ne varie pas, alors il suit la première loi de Joule.

**4. Une nouvelle fonction d'état : l'Enthalpie****4.1. Transformation monobare et définition de l'enthalpie****Définition : Enthalpie**

On introduit une nouvelle **fonction d'état extensive**, appelée « **enthalpie** » et notée H , dont l'expression est :

$$H = U + PV$$

Cette fonction d'état est particulièrement adaptée à l'étude des **transformations monobares**.

Principe : Premier principe de la thermodynamique (version H)

Au cours d'une **transformation monobare** entre deux états d'équilibre thermodynamique avec l'extérieur, la **variation d'enthalpie** ΔH d'un système fermé et macroscopiquement au repos est égale à la somme des transferts thermiques Q :

$$\Delta H_{monobare} = Q$$

Loi : Seconde loi de Joule

Si l'**enthalpie** d'un système thermodynamique **ne dépend que de la température**, donc qu'on peut écrire $H(T)$, on dit que le système respecte la **seconde loi de Joule**.

Les gaz parfaits respectent la seconde loi de Joule.

4.2. Capacité thermique à pression constante**Définition : Capacité thermique à pression constante**

Par analogie avec la capacité thermique à volume constant, on définit la capacité thermique à pression constante C_p par :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Ainsi, pour une transformation à pression constante on aura :

$$C_p(T) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT} \Rightarrow dH = C_p(T) \cdot dT \Rightarrow \Delta H = \int_{T_A}^{T_B} C_p(T) \cdot dT$$

Méthode : Utilisation de la capacité thermique à pression constante

Dans le cas où la capacité thermique à pression constante C_p est indépendante de la température, on a :

$$\Delta H_{monobare} = C_p \cdot \Delta T = Q$$

4.3. Application aux gaz parfaits**Définition : Relation de Meyer**

Pour un gaz parfait, les capacités thermiques vérifient la relation : $C_p - C_V = nR$

Ou encore : $C_{pm} - C_{Vm} = R$

Définition : Coefficient de Laplace

On pose le coefficient de Laplace, noté γ comme le rapport des capacités thermiques :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_{pm}}{C_{Vm}} > 1$$

Pour un gaz parfait, les capacités thermiques molaires s'expriment à l'aide de la constante des gaz parfait R et du coefficient de Laplace γ :

$$C_{Vm} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_{pm} = \frac{\gamma \cdot R}{\gamma - 1}$$

Pour un gaz parfait **monoatomique** :

$$\begin{aligned} U_{GP}(T) &= \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T \Rightarrow C_V = \frac{3}{2} n \cdot R \Rightarrow C_{Vm} = \frac{3}{2} R \\ H_{GP}(T) &= \frac{5}{2} \cdot n \cdot R \cdot T \Rightarrow C_p = \frac{5}{2} n \cdot R \Rightarrow C_{pm} = \frac{5}{2} R \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3} = 1,67$$

4.4. Application aux phases condensées**Définition : Capacité thermique d'une phase condensée**

Pour une phase condensée, les capacités thermiques à volume constant et à pression constante se confondent et on parlera simplement de « **capacité thermique de la phase condensée** » $C(T)$, fonction de la température T :

$$C_V(T) \approx C_p(T) \approx C(T)$$

On considérera néanmoins très souvent (et sauf mention explicite du contraire) que les capacités thermiques des phases condensées sont constantes sur les gammes de températures considérées.

4.5. Application aux changements d'état

Définition : Chaleur latente massique de changement d'état

Considérons une transformation monobare durant laquelle un système, composé d'un corps pur, change d'état. Une masse m du corps pur passe alors de l'état (1) vers l'état (2). Durant cette transformation, on pourra écrire selon le premier principe :

$$\Delta H_{monobare} = Q = m \cdot \ell_{1 \rightarrow 2}$$

où $\ell_{1 \rightarrow 2}$ est appelée **chaleur latente massique de changement d'état, ou enthalpie massique de changement d'état** (en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$).

$\ell_{1 \rightarrow 2}$ représente l'énergie qu'il faut fournir à l'unité de masse (1 kg) de corps pur afin de provoquer son changement d'état.

Loi : Réversibilité des changements d'état

Les transformations correspondant à des changements d'état sont considérées réversibles.

Effet thermique des changements d'état

- Sens solide \rightarrow liquide \rightarrow gaz : "absorbe de la chaleur" (**endothermique**).
 - Solide \rightarrow liquide (fusion), il faut briser les liaisons du solide, donc fournir de l'énergie.
Donc $Q_{reçu} > 0$. Or $Q_{reçu} = m \cdot \Delta h_{fus}$ Donc $\Delta h_{fus} > 0$. Un tel changement d'état permet d'absorber un transfert thermique.
 - Liquide \rightarrow gaz : idem, il faut briser les liaisons du liquide, donc fournir de l'énergie.
Donc $Q_{reçu} > 0$. Or $Q_{reçu} = m \cdot \Delta h_{vap}$ Donc $\Delta h_{vap} > 0$. Un tel changement d'état permet d'absorber un transfert thermique.
- Sens gaz \rightarrow liquide \rightarrow solide : "libère de la chaleur" (**exothermique**).
Ici les liaisons se reforment, ce qui libère de l'énergie : $Q_{reçu} < 0$. Un tel changement d'état libère de la chaleur

AU PROGRAMME

Notions et contenus	Capacités exigibles	Dans les exercices
Énergie échangée par un système au cours d'une transformation		
Transformation thermodynamique subie par un système. Évolutions isochore, isotherme, isobare, monobare, monotherme.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Définir un système adapté à une problématique donnée. ▪ Exploiter les conditions imposées par le milieu extérieur pour déterminer l'état d'équilibre final. 	
Travail des forces de pression. Transformations isochore, monobare.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Évaluer un travail par découpage en travaux élémentaires et sommation sur un chemin donné dans le cas d'une seule variable. ▪ Interpréter géométriquement le travail des forces de pression dans un diagramme de Clapeyron. 	
Transferts thermiques. Transformation adiabatique. Thermostat, transformations monotherme et isotherme.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Distinguer qualitativement les trois types de transferts thermiques : conduction, convection et rayonnement. ▪ Identifier dans une situation expérimentale le ou les systèmes modélisables par un thermostat. 	
Premier principe. Bilans d'énergie		
Premier principe de la thermodynamique.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan énergétique faisant intervenir travail et transfert thermique. ▪ Utiliser le premier principe de la thermodynamique entre deux états voisins. ▪ Exploiter l'extensivité de l'énergie interne. ▪ Distinguer le statut de la variation de l'énergie interne du statut des termes d'échange. ▪ Calculer le transfert thermique sur un chemin donné connaissant le travail et la variation de l'énergie interne. 	
Enthalpie d'un système. Capacité thermique à pression constante dans le cas du gaz parfait et d'une phase condensée incompressible et indilatable.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 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. ▪ Exprimer l'enthalpie $H_m(T)$ du gaz parfait à partir de l'énergie interne. ▪ 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. ▪ Citer l'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide. 	
Enthalpie associée à une transition de phase : enthalpie de fusion, enthalpie de vaporisation, enthalpie de sublimation.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Exploiter l'extensivité de l'enthalpie et réaliser des bilans énergétiques en prenant en compte des transitions de phases. ▪ Mettre en œuvre un protocole expérimental de mesure d'une grandeur thermodynamique énergétique (capacité thermique, enthalpie de fusion, etc.). 	