

Chapitre 23 : Premier principe

1 Transformations d'un système thermodynamique

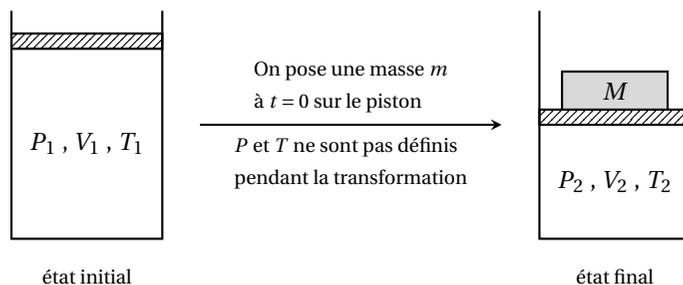
1.1 Définition, vocabulaire

Def : On considère un système en équilibre thermodynamique (appelé état initial). On appelle transformation toute modification des propriétés du système qui l'amène vers un nouvel état d'équilibre (appelé état final).

Transformation	Propriété
isotherme	La température interne du système reste constante
monotherme	Le système est en contact thermique avec un thermostat
isobare	La pression interne reste constante
monobare	Le système est en contact mécanique avec un pressostat
isochore	Le volume du système reste constant
adiabatique	Aucun transfert thermique possible avec le milieu extérieur
cyclique	L'état initial et l'état final sont confondus.

1.2 Transformation irréversible (réelle)

La notion d'irréversibilité sera vue plus en détail dans le chapitre sur le second principe. On considère ici qu'un phénomène irréversible est tel que l'on ne pourra l'observer dans la nature que dans un seul sens (ex : transformation d'énergie mécanique en chaleur par frottement, diffusion d'une goutte d'encre dans un verre d'eau, etc...).



Ex : Un cylindre contient un gaz, initialement en équilibre (P_1, T_1, V_1). On pose brutalement une masse sur le piston. Le piston va effectuer des oscillations amorties par les frottements inévitables qui apparaissent au niveau des parois du cylindre. Le piston ayant atteint l'équilibre mécanique, le gaz est désormais dans un nouvel état d'équilibre (P_2, T_2, V_2).

Une transformation irréversible est telle qu'il est impossible de revenir à l'état initial en repassant par les mêmes états intermédiaires. Entre l'état d'équilibre initial et l'état d'équilibre final, les variables d'état intensives ne sont pas nécessairement définies.

Rq : Les causes d'irréversibilité sont multiples : on peut citer les frottements mécaniques, l'effet Joule et tous les phénomènes de diffusion en général (diffusion thermique, diffusion de particule,...).

1.3 Transformation quasi-statique

Def : On appelle **transformation infinitésimale** une transformation au cours de laquelle les variables d'état varient de manière infinitésimale. Par exemple, pour un fluide :

$$(P, V, T) \longrightarrow (P + dP, V + dV, T + dT)$$

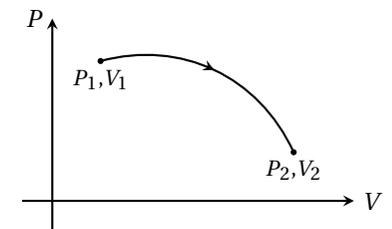
avec dP , dV et dT des quantités algébriques. Ces deux états d'équilibre sont infiniment voisins.

Def : Une transformation **quasi-statique** est une transformation macroscopique qui est une succession d'un très grand nombre (en toute rigueur un nombre infini) de transformation infinitésimales.

Par définition une transformation quasi-statique est infiniment lente, ce n'est donc qu'un modèle mais qui est pertinent dès lors que les variables d'état varient très lentement devant le temps caractéristique des transferts thermiques et mécaniques au sein du système, ce qui est une hypothèse tout à fait valable dans certains cas.

Une transformation quasi-statique est telle que tous ses états intermédiaires sont des états d'équilibre. Ainsi, à chaque étape de la transformation, les variables d'état sont définies.

Une transformation quasi-statique peut être représentée par une courbe sur un diagramme d'état.



1.4 Transformation réversible

Une transformation réversible est telle que :

- tous ses états intermédiaires sont des états d'équilibre.
- il existe une transformation inverse τ^{-1} qui repasse par les mêmes états intermédiaires.

Une transformation réversible est forcément quasi-statique. On peut donc la représenter sur un diagramme d'état. Par contre l'inverse n'est pas vrai. *Une transformation quasi-statique peut être irréversible.*

2 Énergie échangée au cours d'une transformation

Un système peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur :

- par une action mécanique : on dit que le système échange du **travail** (W),
- par un transfert thermique : on dit que le système échange de la **chaleur** (Q).

2.1 Travail des forces de pression

Un travail est une forme ordonnée d'énergie. Elle correspond à l'énergie apportée sous forme d'une action mécanique sur le système (solide en chute libre dans le champ de pesanteur, compression d'un gaz dans une enceinte de volume variable, force de frottement, etc...).

2.1.1 Transformation irréversible

On considère une transformation infinitésimale d'un système, en contact mécanique avec le milieu extérieur de pression P_{ext} et dont le volume varie de dV . On montre que le travail élémentaire des forces de pression s'exprime sous la forme :

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

δW est une **grandeur algébrique**. Elle s'identifie à l'énergie infinitésimale reçue par le système au cours de la transformation :

- si $\delta W > 0$ alors le système a réellement reçu du travail du milieu extérieur,
- si $\delta W < 0$ alors le système a fourni du travail au milieu extérieur.

Si l'on cherche désormais à exprimer le travail des forces de pression au cours d'une transformation macroscopique (τ) qui amène le système d'un état d'équilibre 1 vers un état d'équilibre 2, on "découpe" la transformation en une succession de transformations infinitésimales le long du chemin suivi. Le travail total est alors égal à la somme de l'ensemble des travaux élémentaires. On montre que le travail élémentaire des forces de pression s'exprime sous la forme :

$$W = - \int_{1,\tau}^2 P_{ext} dV$$

Rq : W dépend *à priori* du chemin suivi pour aller de l'état 1 à l'état 2.

2.1.2 Transformation quasi-statique

Dans la cas où la transformation est quasi-statique, le système est à tout instant en état d'équilibre thermodynamique. En particulier, il est en équilibre mécanique avec le milieu extérieur. Sa pression interne est définie, égale à la pression extérieure. On peut alors écrire δW sous la forme:

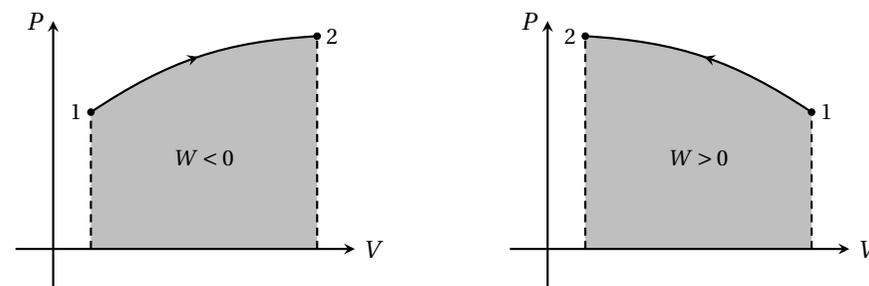
$$\delta W = -PdV$$

Au cours d'une transformation macroscopique, le travail s'écrit :

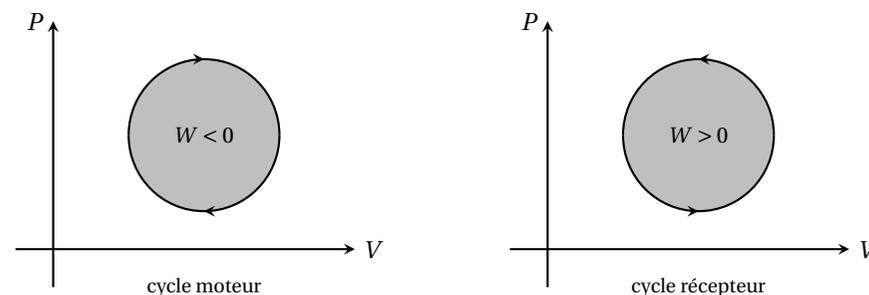
$$W = - \int_{1,\tau}^2 PdV$$

Lors d'une transformation quasi-statique, la pression est définie en tout point de la transformation et on peut la représenter sur un diagramme d'état, comme par exemple le diagramme de Watt.

Si, au cours d'une transformation quasi-statique, le volume du système varie de manière monotone, alors le travail des forces de pression est égal en valeur absolue à l'aire sous la courbe modélisant la transformation, dans un diagramme de Watt.



Au cours d'une transformation cyclique, le chemin suivi par le système est représenté par une courbe fermée sur un diagramme d'état. Le travail des forces de pression sur un cycle est alors égal en valeur absolue à l'aire à l'intérieur du cycle.



- Si le cycle est parcouru dans le sens horaire, alors il est moteur. Sur un cycle, le système fournit de l'énergie au milieu extérieur. Les moteurs thermiques fonctionnent sur ce principe.
- Si le cycle est parcouru dans le sens trigonométrique, alors il est récepteur. C'est le cas par exemple des machines frigorifiques ou des pompes à chaleur.

2.1.3 Application : transformation isochore, monobare, isobare, isotherme

Un système subit une transformation qui le fait passer de l'état (P_1, V_1, T_1) à l'état (P_2, V_2, T_2) . Exprimer le travail des forces de pression dans le cas :

1. d'une transformation isochore,
2. d'une transformation monobare ($P_{\text{ext}} = \text{Cste} = P_0$),
3. d'une transformation isobare,
4. d'une transformation isotherme d'un gaz parfait.

2.2 Transfert thermique (ou chaleur) échangé au cours d'un transfert thermique

2.2.1 Nature d'un transfert thermique

Un transfert thermique est une quantité d'énergie échangée sous forme **désordonnée**. Elle ne contribue pas à faire varier l'énergie macroscopique du système (cinétique ou potentielle) mais uniquement son énergie interne (c'est-à-dire microscopique). Il existe plusieurs façons d'échanger un transfert thermique :

- la **conduction** (ou **diffusion**) : il s'agit d'un transfert d'énergie cinétique microscopique qui s'effectue de proche en proche, sans déplacement macroscopique de matière, des zones plus chaudes vers les zones plus froides (ex : tige de métal chauffée à une extrémité).
- la **convection** : le transfert d'énergie s'effectue par déplacement de matière. La convection tend à homogénéiser la température dans le système (ex : rouleaux de convection dans une casserole d'eau mise sur le feu).
- le **rayonnement** : tout corps chaud (c'est-à-dire de température supérieure au zéro absolu) émet de manière isotrope dans l'espace un rayonnement électromagnétique. L'onde EM émise transporte de l'énergie qui peut être absorbée par un obstacle et transformée en énergie thermique (ex : rayonnement émis par le soleil, par des braises chauffées au rouge, etc...).

Rq : Dans la plupart des cas les échanges thermiques sont une superposition de ces différents modes.

2.2.2 Thermostat

Def : un thermostat est un corps qui est capable d'échanger de l'énergie (sous forme de travail ou de transfert thermique) avec le milieu extérieur tout en gardant une température constante.

Un thermostat est donc un système idéal dont la capacité thermique est infinie. Dans la pratique, si un transfert thermique s'établit entre deux corps dont les capacités thermiques diffèrent de plusieurs ordres de grandeur, alors celui qui a la capacité thermique la plus grande peut être modélisé par un thermostat.

2.2.3 Transformation adiabatique

Au cours d'une transformation adiabatique, il n'y a aucun transfert thermique entre le système et le milieu extérieur :

$$Q = 0$$

Rq : Tout comme le travail W , Q a le sens d'un échange d'énergie. C'est une grandeur algébrique. Par convention, on choisit $Q > 0$ lorsque le système reçoit effectivement de l'énergie sous la forme d'un transfert thermique.

En pratique on ne peut totalement empêcher les transferts thermiques par conduction, mais dans le cas où la transformation est très rapide devant le temps caractéristique des échanges thermiques le modèle de transformation adiabatique est justifié (exemple : explosion du mélange air/carburant dans le cylindre d'un moteur à explosion).

2.2.4 Transformation isotherme

Une transformation peut être modélisée par une isotherme si :

- le système est en contact avec un thermostat,
- la transformation est très lente devant le temps caractéristique des échanges thermiques.

3 Premier principe

3.1 Énoncé

Le premier principe de la thermodynamique énonce la conservation de l'énergie totale de l'univers au cours d'une transformation. Concrètement, la variation d'énergie totale **d'un système fermé** au cours d'une transformation est égale à l'énergie qu'il échange avec le milieu extérieur, sous forme de travail ou de transfert thermique :

$$\Delta(E_c + U) = W + Q$$

où E_c est l'énergie cinétique macroscopique du système, U son énergie interne, W l'ensemble des travaux des forces extérieures et Q le transfert thermique reçu (algébriquement) par le système. L'énoncé du premier principe s'interprète comme **un bilan d'énergie entre deux états d'équilibre**.

Rq : pour établir cette relation on utilise une hypothèse fondamentale, qui constitue en soi un énoncé du premier principe (qu'on doit au physicien Richard FEYNMAN (1918 - 1988)) :

Au niveau microscopique, il n'existe aucune force non conservative intérieure à un système.

Rq : Le premier principe peut s'exprimer de la même manière dans le cas d'une transformation infinitésimale :

$$d(E_c + U) = \delta W + \delta Q$$

3.2 Variation d'une fonction d'état extensive

3.2.1 Fonction d'état

L'énergie interne U est caractérisée par les variables d'état du système à l'équilibre thermodynamique : c'est une fonction d'état. Elle dépend uniquement des propriétés de l'état d'équilibre et pas du chemin suivi pour arriver dans cet état. Cette propriété a plusieurs conséquences importantes :

1. La variation d'une fonction d'état entre deux états d'équilibre ne dépend pas du chemin suivi.

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1$$

2. Au cours d'une transformation cyclique, la variation d'une fonction d'état est nulle.

$$\Delta_{\text{cycle}} U = \oint dU = 0$$

Il est important de distinguer les propriétés de ΔU , qui caractérise la variation d'une fonction, du travail et de la chaleur qui représentent des transferts d'énergie.

1. Le travail et le transfert thermique échangé au cours d'une transformation, entre deux états d'équilibre, dépendent du chemin suivi.

$$W = \int_{1,\tau}^2 \delta W \quad \text{et} \quad Q = \int_{1,\tau}^2 \delta Q$$

2. Au cours d'une transformation cyclique le travail et le transfert thermique échangés ne sont a priori pas nuls.

$$W_{\text{cycle}} = \oint \delta W \neq 0 \quad \text{et} \quad Q_{\text{cycle}} = \oint \delta Q \neq 0$$

Cette différence de nature entre variation et échange est mis en valeur de manière symbolique ($dU/\underline{\delta}W$ pour une transfo infinitésimale, $\Delta U/W$ pour une transfo macroscopique).

3.2.2 Extensivité

En tant que grandeur extensive, l'énergie interne vérifie la propriété suivante : Si on divise un système (\mathcal{S}) en plusieurs sous-systèmes (\mathcal{S}_1), (\mathcal{S}_2), ..., (\mathcal{S}_N) alors l'énergie interne de (\mathcal{S}) est égale à la somme des énergies internes de chaque sous-système.

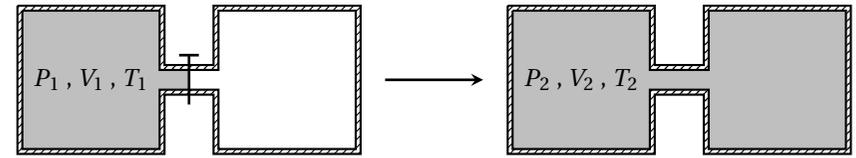
3.3 Premier principe et mesure d'une chaleur/d'un travail reçu

Dans certain cas, il est possible de calculer directement la travail reçu par le système (voir paragraphe sur le travail des forces de pression) ou le transfert thermique reçu (effet Joule).

Lorsqu'il n'est pas possible d'exprimer directement le travail ou le transfert thermique échangé on peut utiliser le premier principe.

Ex : transformation isotherme, isochore, adiabatique d'un GP.

3.4 Application : détente de Joule-Gay-Lussac



On procède à une détente de Joule-Gay-Lussac de la manière suivante :

- Un gaz est emprisonné dans une enceinte parfaitement calorifugée, indéformable, de volume V_1 . Sa température et sa pression sont alors notées P_1 et T_1 .
- A un instant donné, on ouvre une vanne faisant communiquer cette enceinte avec une autre enceinte, initialement vide et elle aussi calorifugée. Au bout d'un certain temps, un nouvel état d'équilibre s'établit dans le système, de volume $V_2 > V_1$. Le gaz a alors une température T_2 et une pression P_2 .

La détente de Joule-Gay-Lussac est **isoénergétique**, c'est à-dire qu'elle conserve l'énergie interne

$$\Delta U = 0$$

Rq : La détente de Joule-Gay-Lussac d'un gaz parfait se fait sans variation de température. Cette expérience constitue un "test" pour déterminer la validité du modèle du gaz parfait.

4 Fonction d'état enthalpie

4.1 Définitions

Def : L'**enthalpie** est définie par la relation :

$$H = U + PV$$

L'enthalpie, comme l'énergie interne, est une **fonction d'état extensive**. Elle est homogène à une énergie, son unité S.I. est donc le Joule.

Def : La **capacité thermique à pression constante** est définie par la relation :

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

L'unité S.I. de C_p est le $J \cdot K^{-1}$.

4.2 Transformation isobare ou monobare

L'enthalpie est une grandeur physique particulièrement adaptée à l'étude des transformations isobares et monobares. Dans ces deux cas, on montre que le premier principe s'écrit de manière équivalente sous la forme :

$$\Delta H = W' + Q$$

où W' est l'ensemble des travaux autres que celui des forces de pression.

Dans le cas où le système n'est soumis à aucune autre force que les forces de pression, alors la variation d'enthalpie ne dépend que des transferts thermiques :

$$\Delta H = Q$$

4.3 Gaz parfait : 2° loi de Joule

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température : $H = H(T)$.

On montre que pour un gaz parfait, les capacités thermiques à volume et pression constante vérifient la relation suivante, appelée **relation de Mayer** :

$$C_P - C_V = nR$$

4.3.1 Gaz parfait monoatomique

$$H = \frac{5}{2} nRT + \text{Cste}$$

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

4.3.2 Gaz parfait diatomique

Dans les conditions usuelles de température, on fait l'hypothèse que C_P est indépendante de la température :

$$H = \frac{7}{2} nRT + \text{Cste}$$

$$C_P = \frac{7}{2} nR$$

4.3.3 Coefficient de Laplace

On définit le coefficient de Laplace d'un gaz parfait par :

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

- Pour un GP monoatomique, γ est constant : $\gamma = \frac{5}{3}$
- Pour un GP diatomique dans les conditions usuelles de température, γ peut encore être supposé constant : $\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$

Le coefficient de Laplace possède le triple avantage d'être caractéristique de la nature du gaz parfait, d'être sans dimension et d'être constant. À partir de la relation de Mayer, on montre qu'on peut exprimer les deux capacités thermiques d'un GP sous la forme :

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

$$C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$

4.4 Phase condensée

Par définition, l'enthalpie molaire s'exprime sous la forme : $H_m = U_m + PV_m$

Pour un GP, U_m et PV_m sont comparables, de l'ordre de grandeur de RT . Si l'on compare maintenant un GP et une phase condensée :

- U_m est du même ordre de grandeur car il dépend principalement de la température,
- V_m est beaucoup plus faible pour une phase condensée que pour un GP (voir tableau ci-dessous)

Constituant	GP	CO _{2(g)}	CO _{2(l)}	CO _{2(s)}	H ₂ O _(l)	C _{graph}
V_m (dm ³ · mol ⁻¹)	24,79	22,26	40.10 ³	28.10 ⁻³	18.10 ⁻³	5,4.10 ⁻³

Par conséquent, on fera les approximations suivantes pour les phases condensées :

$$H_m \simeq U_m$$

$$H \simeq U$$

Il en va de même pour les capacités thermiques à volume et pression constante :

$$C_P = C_V = C$$

On parle alors simplement de capacité thermique. Par exemple, l'eau liquide possède une capacité thermique massique :

$$c = 4,18.10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Pour une phase condensée, on fait l'approximation que C est indépendant de la température :

$$dH = dU = CdT$$

4.5 Lois de Laplace

Au cours d'une transformation **adiabatique** et **quasi-statique** d'un **gaz parfait** dont le coefficient γ est **indépendant des conditions de température et de pression**, les variables P , V et T suivent les lois de conservation suivantes, appelées lois de Laplace :

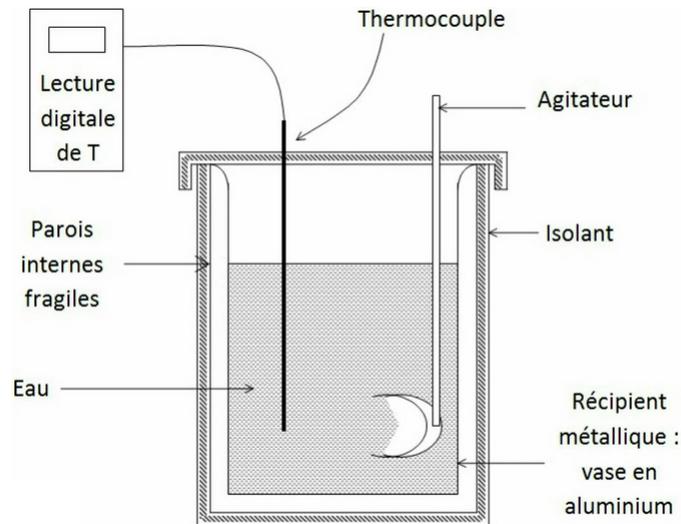
$$PV^\gamma = \text{Cste}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{Cste}$$

$$P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{Cste}$$

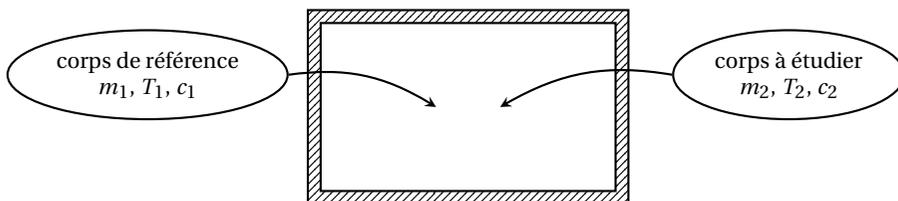
5 Calorimétrie

5.1 Introduction



Un calorimètre est une enceinte parfaitement calorifugée, indéformable, en contact mécanique avec l'atmosphère. Elle permet de réaliser des mesurages de grandeurs thermodynamiques grâce à des transferts thermiques internes.

5.2 Application : mesurage d'une capacité thermique massique par la méthode des mélanges



La méthode consiste à mélanger deux phases condensées de températures initiales différentes.

- le premier corps sert de référence : sa masse m_1 , sa température initiale T_1 et sa capacité thermique massique c_1 sont connues ;
- le deuxième corps est celui que l'on souhaite étudier : sa masse m_2 et sa température initiale T_2 sont connues mais pas sa capacité thermique massique c_2 .

La mesure de la température d'équilibre finale permet de déterminer la valeur de c_2 . Par exemple si l'on néglige l'influence du calorimètre lui-même dans les échanges thermiques internes on montre que :

$$c_2 = \frac{m_1 c_1 (T_f - T_1)}{m_2 (T_f - T_2)}$$

Rq : parfois l'influence du calorimètre n'est pas négligeable et il faut en tenir compte dans le bilan énergétique. Plutôt que d'utiliser dans les calculs la capacité thermique C (supposée connue) du calorimètre on fait couramment intervenir une grandeur appelée **valeur en eau du calorimètre** (ou masse en eau du calorimètre).

Def : La valeur en eau μ d'un calorimètre est définie comme **la masse d'eau liquide qui aurait exactement la même capacité thermique que le calorimètre**. En termes mathématiques μ est définie par :

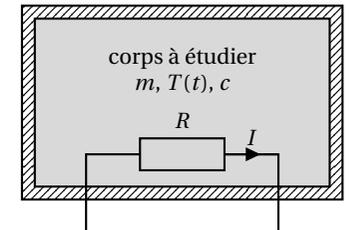
$$C = \mu c_e$$

où $c_e = 4,2 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ est la capacité thermique massique de l'eau liquide.

Du point de vue des échanges thermiques cela signifie que tout se passe comme si le calorimètre était remplacé par une masse μ d'eau liquide.

5.3 Application : mesurage d'une capacité thermique massique par la méthode électrique

La méthode consiste à introduire un corps à étudier, de masse m et de température initiale T_0 connues. Une résistance chauffante permet d'élever la température par effet Joule. La puissance électrique consommée par la résistance étant connue, la vitesse avec laquelle la température du corps augmente au cours du temps donne une indication sur sa capacité thermique massique.



Toujours en négligeant l'influence du calorimètre sur les échanges thermiques on montre que :

$$c = \frac{RI^2}{mT'(t)}$$

où $T'(t) = \frac{dT}{dt}$ est la vitesse de variation de la température.