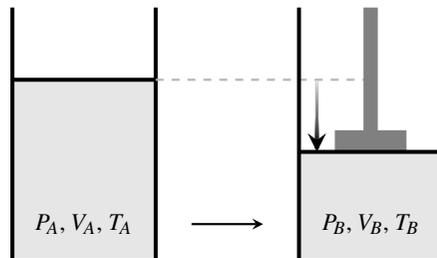


Chapitre 22 : Premier principe

1 Transformations d'un système thermodynamique

1.1 Transformation brutale

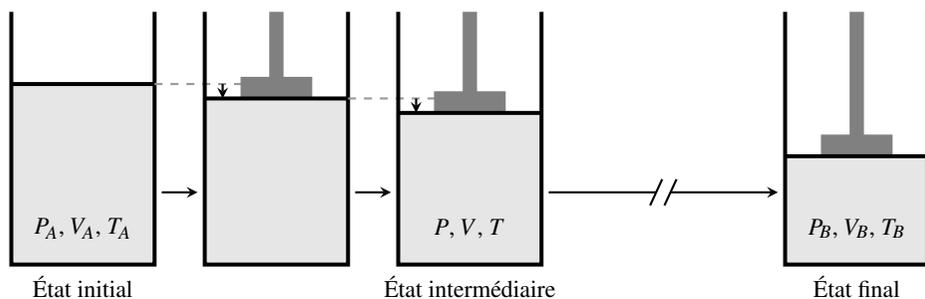
Imaginons un cylindre fermé par un piston mobile. Le système étant initialement à l'équilibre (état initial), on déplace très rapidement le piston pour comprimer le gaz. Pendant une phase transitoire celui-ci est perturbé, inhomogène et non stationnaire. Au bout d'un certain temps finit par s'établir un nouvel équilibre mécanique et thermique interne (le gaz s'homogénéise) ainsi qu'avec le milieu extérieur. La transformation est terminée et le gaz se trouve à nouveau en équilibre thermodynamique (état final).



Transformation brutale

Au cours d'une transformation brutale **le système est hors-équilibre**. Seuls l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre thermodynamique.

1.2 Transformation quasi-statique

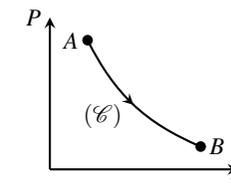


Imaginons le même cylindre que précédemment, comprimé cette fois-ci en déplaçant très lentement le piston. On peut faire l'approximation que **le gaz est en équilibre thermodynamique à chaque instant**. Cela revient à dire que la transformation du gaz peut être assimilée à **une succession d'états d'équilibres**.

Transformation quasi-statique

Au cours d'une transformation quasi-statique le système est en permanence en équilibre thermodynamique. Ses variables d'état sont définies à tout instant et varient continûment.

Une transformation quasi-statique peut être représentée sur un diagramme d'état sous la forme d'une courbe orientée de l'état initial vers l'état final. Cette courbe, appelée **chemin suivi**, indique tous les états intermédiaires au cours de la transformation. Son allure dépend de l'équation d'état du système et de la nature de la transformation (isotherme, isobare, isochore, etc).



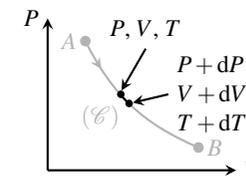
1.3 Transformation infinitésimale

D'un point de vue mathématique on peut assimiler une transformation quasi-statique à une succession de transformations infinitésimales au cours desquelles les grandeurs d'état varient infiniment peu.

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

avec dP , dV , dT les variations élémentaires des grandeurs d'état.

Remarque : Une transformation qui n'est pas infinitésimale est appelée **transformation finie** ($A \rightarrow B$ par exemple).



Le concept de transformation infinitésimale permet d'étudier mathématiquement une transformation finie en utilisant le raisonnement intégral. Par exemple :

$$\Delta V_{A \rightarrow B} = V_B - V_A = \int_{A, (C)}^B dV$$

Remarque : En thermodynamique, lorsque l'on effectue un calcul intégral entre deux états d'équilibre, on indique comme bornes d'intégration l'état initial et l'état final. En plus de cela il faut généralement préciser quel est le chemin suivi (par exemple ici le chemin (C)).

1.4 Thermostat, transformation monotherme et isotherme

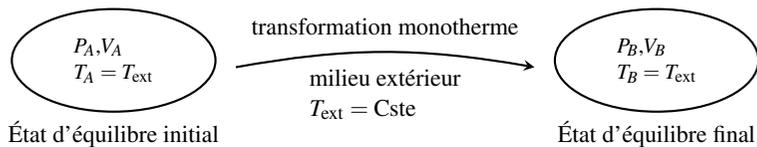
thermostat

Un thermostat est un corps dont la température demeure constante quels que soient les échanges (matière, énergie) qu'il opère avec l'extérieur.

Par exemple, si vous sortez un aliment du réfrigérateur et le laissez se réchauffer à l'air libre, l'échange thermique fait varier la température de l'aliment mais quasiment pas celle de l'air, car l'atmosphère contient beaucoup plus de matière que l'aliment. Quand on met en contact thermique deux corps dont les quantités de matières sont dans un rapport très élevé, le corps qui contient le plus de matière peut être assimilé à un thermostat.

transformation monotherme

Une transformation est monotherme si le système est mis en contact thermique avec un thermostat.



Le système est en équilibre thermique avec le milieu extérieur à l'état initial et final ($T_A = T_B = T_{\text{ext}}$).

transformation isotherme

Une transformation est isotherme si la température du système est définie tout au long de la transformation et est constante. Une transformation isotherme est nécessairement quasi-statique.

On réalise une transformation isotherme en faisant évoluer **lentement** un système en contact thermique avec un thermostat. Cela permet au système d'être en permanence en équilibre thermique avec le thermostat, de sorte que la température du système est toujours définie et telle que $T = T_{\text{ext}} = \text{Cste}$. En résumé :

monotherme + quasi-statique = isotherme

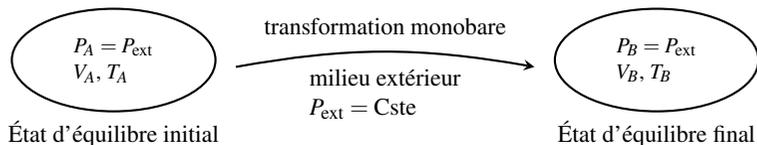
1.5 Pressostat, transformation monobare et isobare

Pressostat

Un pressostat est un corps dont la pression demeure constante quels que soient les échanges (matière, énergie) qu'il opère avec l'extérieur.

transformation monobare

Une transformation est monobare si le système est mis en contact thermique avec un pressostat.



Le système est en équilibre mécanique avec le milieu extérieur à l'état initial et final ($P_A = P_B = P_{\text{ext}}$).

transformation isobare

Une transformation est isobare si la pression du système est définie tout au long de la transformation et est constante. Une transformation isobare est nécessairement quasi-statique.

On réalise une transformation isobare en faisant évoluer lentement un système en contact mécanique avec un pressostat.

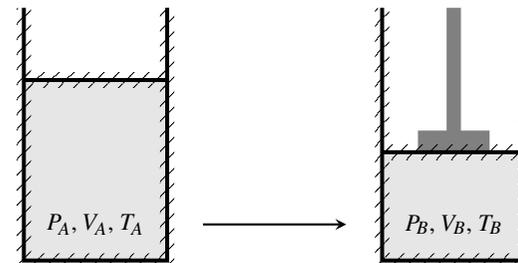
monobare + quasi-statique = isobare

1.6 Transformation adiabatique

Transformation adiabatique

Une transformation est adiabatique si le système n'échange aucun transfert thermique avec le milieu extérieur.

On réalise une transformation adiabatique en isolant thermiquement le système du milieu extérieur à l'aide d'une enceinte dont les parois sont calorifugées. La figure ci-contre montre l'exemple de la compression adiabatique d'un gaz, réalisé dans une enceinte dont les parois et le piston sont calorifugés.

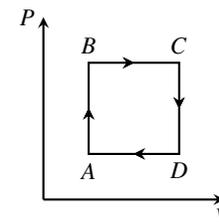


1.7 Transformation cyclique

Transformation adiabatique

Une transformation est cyclique si l'état final est confondu avec l'état initial.

Une transformation cyclique peut être réalisée en une ou plusieurs étapes. Nous verrons régulièrement cette année des cycles constitués de plusieurs transformations successives. La figure ci-contre représente le chemin suivi, sur un diagramme de Watt, par un système qui subit une succession de quatre transformations quasi-statiques (deux isochores alternées avec deux isobares), dont l'ensemble forme un cycle. On peut ainsi dire par exemple que la transformation $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ est une transformation cyclique.



1.8 Résumé des transformations à connaître

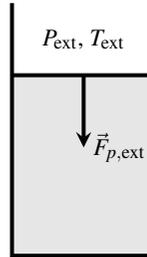
Isochore	Volume constant	Isobare	Pression constante
Monotherme	Contact thermique avec un thermostat	Adiabatique	Aucun transfert thermique avec l'extérieur
Isotherme	Température constante	Cyclique	État final confondu avec l'état initial
Monobare	Contact mécanique avec un pressostat		

2 Échanges d'énergie avec le milieu extérieur

2.1 Travail des forces de pression

2.1.1 Cas général

Reprenons l'exemple d'un gaz placé dans une enceinte avec un piston mobile (voir figure ci-contre). La force de pression $\vec{F}_{p,ext}$ exercée par l'atmosphère sur le piston tend à faire diminuer le volume du gaz. Si le piston se déplace vers le bas (V diminue) alors cette force est motrice ($W(\vec{F}_{p,ext}) > 0$), ce qui signifie que le gaz interne reçoit de l'énergie du milieu extérieur, sous forme de travail. À l'inverse si le piston monte (V augmente) alors cette force est résistante ($W(\vec{F}_{p,ext}) < 0$) et le gaz interne fournit du travail au milieu extérieur.



Travail des forces de pression

On note $W_{A \rightarrow B}$ le travail des forces de pression qui s'exercent sur un système au cours d'une transformation $A \rightarrow B$. Il s'exprime de la manière suivante :

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{A, (\mathcal{C})}^B P_{ext} dV$$

avec P_{ext} la pression du milieu extérieur.

Remarque : Dans le cas d'une atmosphère de pression P_0 et d'un piston de masse m , section S , on utilisera la pression résultante effective : $P_{ext} = P_0 + \frac{mg}{S}$.

Remarque : Pour savoir dans quel sens s'effectue l'échange d'énergie entre le système et le milieu extérieur, on retient que $W_{A \rightarrow B}$ mesure algébriquement le travail **reçu par le système** :

- $W_{A \rightarrow B} > 0$ si le système reçoit du travail du milieu extérieur (comportement *récepteur*).
- $W_{A \rightarrow B} < 0$ si le système fournit du travail au milieu extérieur (comportement *moteur*).

2.1.2 Transformation quasi-statique avec équilibre mécanique

On considère une transformation quasi-statique au cours de laquelle le système est en permanence en équilibre mécanique avec le milieu extérieur. On peut alors affirmer qu'à tout instant la pression interne est égale à la pression extérieure : $P = P_{ext}$.

Remarque : Les transformations **isothermes** et **isobares** rentrent dans cette catégorie.

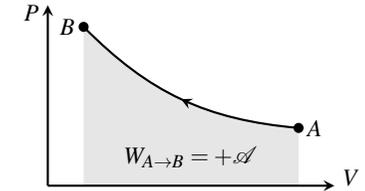
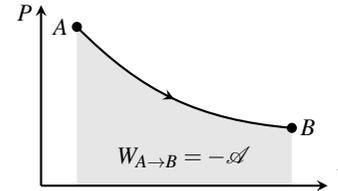
Transformation quasi-statique avec équilibre mécanique

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{A, (\mathcal{C})}^B P dV$$

2.1.3 Travail des forces de pression et diagramme de Watt

Cas où le volume varie de manière monotone

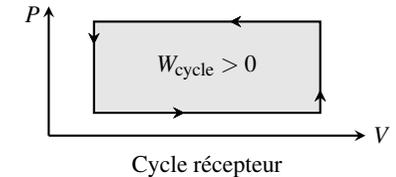
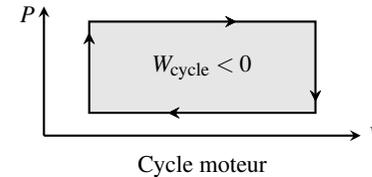
Le travail des forces de pression est égal, au signe près, à l'aire sous le chemin suivi sur un diagramme de Watt ($W_{A \rightarrow B} > 0$ si V diminue et $W_{A \rightarrow B} < 0$ si V augmente).



Remarque : Le travail des forces de pression entre deux états A et B **dépend du chemin suivi**. Par conséquent une force de pression est **non conservative**.

Cas d'un cycle

Le travail des forces de pression est égal, au signe près, à l'aire du cycle. Un cycle est **moteur** ($W_{cycle} < 0$) s'il est parcouru dans le **sens horaire**. Dans le cas contraire il est **récepteur**.

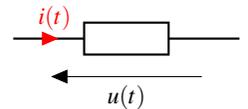


2.2 Rappel : travail électrique reçu par un dipôle

2.2.1 Cas général

Le travail électrique reçu par un dipôle entre deux dates t_1 et t_2 vaut, en convention récepteur :

$$W = \int_{t_1}^{t_2} u(t) i(t) dt$$



2.2.2 Résistance chauffante parcourue par un courant continu

En régime stationnaire on note I l'intensité qui circule dans la résistance et $U = RI$ la tension à ses bornes (loi d'Ohm en convention récepteur). La puissance électrique reçue par la résistance est constante et vaut $\mathcal{P} = RI^2$. Le travail électrique reçu par la résistance pendant une durée Δt vaut :

$$W = \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} RI^2 dt = RI^2 \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} dt \implies \boxed{W = RI^2 \Delta t}$$

2.3 Transfert thermique

2.3.1 Différence entre travail et transfert thermique

Un travail (symbole W) et un transfert thermique (symbole Q) sont deux formes différentes d'énergie échangée entre un système et le milieu extérieur.

- Un travail mesure un transfert d'énergie qui s'effectue par l'intermédiaire d'une action mécanique. On parle de transfert d'énergie sous forme **ordonnée**, car celui-ci est susceptible d'agir sur le déplacement d'ensemble du système à l'échelle macroscopique (accélération/freinage d'un véhicule, mise en écoulement d'un fluide, production d'un courant électrique, etc).
- À l'inverse un transfert thermique est **désordonné**, il ne contribue pas au déplacement d'ensemble du système. En revanche il produit un effet sur le mouvement d'agitation thermique des constituants du système.

2.3.2 Cas général

Un système peut échanger un transfert thermique avec le milieu extérieur de différentes manières (conduction, convection, rayonnement). Si $\mathcal{P}_{th}(t)$ est la puissance thermique reçue algébriquement par le système alors, entre deux dates t_1 et t_2 , le système reçoit un transfert thermique :

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{P}_{th}(t) dt$$

Remarque : Dans ce chapitre on verra un seul exemple de calcul direct de transfert thermique par cette méthode intégrale (effet Joule, voir paragraphe suivant). On montrera par la suite qu'il est possible de mesurer un transfert thermique à l'aide d'un bilan d'énergie, grâce au premier principe de la thermodynamique.

3 Premier principe de la thermodynamique

3.1 Énoncé(s)

Premier principe pour un système fermé

Il existe une fonction d'état extensive, conservative, appelée *énergie* E du système, telle que sa variation entre deux états d'équilibre, pour un système fermé, vérifie :

$$\Delta E = W + Q$$

avec W et Q respectivement le travail et le transfert thermique algébriquement reçu par le système du milieu extérieur.

On admet que l'on peut décomposer l'énergie totale du système en deux termes : l'énergie cinétique associée au déplacement macroscopique et l'énergie interne : $E = E_c + U$. Le premier principe peut donc s'écrire sous la forme suivante :

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

Dans ce chapitre on se limitera à l'étude de systèmes fermés au repos macroscopique. On formulera donc le premier principe de la thermodynamique sous la forme suivante :

$$\Delta U = W + Q$$

Remarque : On peut adapter l'énoncé du premier principe pour une transformation infinitésimale :

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

avec dU la variation infinitésimale d'énergie interne du système, δW le travail élémentaire reçu et δQ le transfert thermique élémentaire reçu.

Travail élémentaire des forces de pression

$$\delta W = \begin{cases} -P_{\text{ext}} dV & \text{cas général} \\ -P dV & \text{transfo quasi-statique avec équilibre mécanique} \end{cases}$$

3.2 Application : bilan énergétique d'une transformation

1. On considère $n = 1,0$ mol d'un gaz parfait diatomique que l'on maintient à la température constante $T = 300$ K. On détend ce gaz de sorte que sa pression passe de $P_1 = 6,0$ bar à $P_2 = 2,5$ bar. Calculer le travail et le transfert thermique reçu par le gaz au cours de cette transformation.

2. On considère $n = 1,0$ mol d'un gaz parfait diatomique que l'on maintient à la pression constante $P = 1,0$ bar. On chauffe ce gaz de sorte que sa température passe de $T_1 = 300$ K à $T_2 = 350$ K. Calculer le travail et le transfert thermique reçu par le gaz au cours de cette transformation.

3. On considère $n = 1,0$ mol d'un gaz parfait diatomique que l'on maintient au volume constant $V = 2,0$ L. On chauffe ce gaz de sorte que sa température passe de $T_1 = 300$ K à $T_2 = 350$ K. Calculer le travail et le transfert thermique reçu par le gaz au cours de cette transformation.

Donnée : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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 :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

C_P est une grandeur extensive qui s'exprime en $J \cdot K^{-1}$.

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^o 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

$$H = \frac{5}{2}nRT$$

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

4.3.2 Gaz parfait diatomique

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

$$H = \frac{7}{2}nRT$$

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

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 , tandis que pour un liquide ou un solide, dont le volume molaire est environ mille fois plus faible, $PV_m \ll U_m$. 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 :

$$c = 4,18 \cdot 10^3 J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$$

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

$$\Delta H = \Delta U = C\Delta T$$

4.5 Lois de Laplace

Au cours d'une transformation **adiabatique** et **quasi-statique** d'un **gaz parfait**, les variables P , V et T suivent les lois de conservation suivantes, appelées *lois de Laplace* :

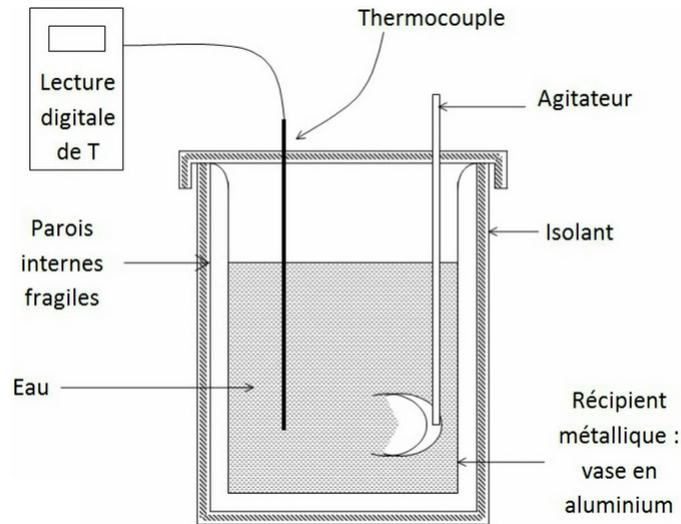
$$PV^\gamma = \text{Cste}$$

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

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

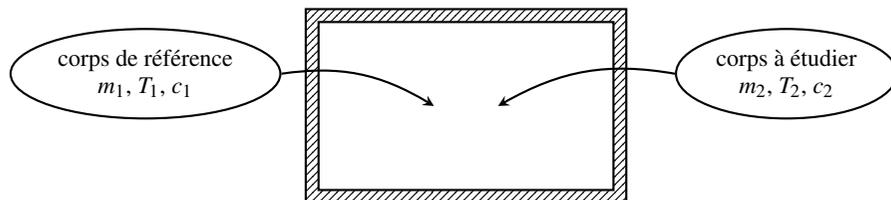
5 Calorimétrie

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 :

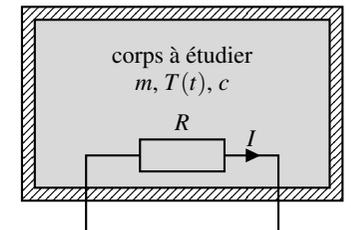
$$C = \mu c_e$$

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.