

Bases de la thermodynamique - Premier principe

Table des matières

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introduction | 2 |
| 2 | Définitions | 3 |
| 2.1 | Système | 3 |
| 2.2 | Température - Equilibre thermique | 3 |
| 2.3 | Pression | 4 |
| 2.4 | Variables thermodynamiques d'état - Equilibre thermodynamique | 4 |
| 2.5 | Equation d'état - exemple des gaz parfaits | 4 |
| 2.6 | Transformation réversible | 5 |
| 3 | De la mécanique à la thermodynamique | 5 |
| 3.1 | Energie interne - exemple du gaz parfait | 5 |
| 3.2 | Non conservation de l'énergie mécanique | 6 |
| 3.3 | Le point de vue de la thermo | 6 |
| 3.4 | Échanges d'énergie | 7 |
| 3.5 | Résumé | 7 |
| 4 | Le premier principe | 8 |
| 4.1 | Énoncé | 8 |
| 4.2 | Commentaires | 8 |
| 4.3 | Un exemple de travail : le travail des forces de pression | 9 |
| 4.3.1 | Pression extérieure et pression dans le fluide | 9 |
| 4.3.2 | Travail élémentaire des forces de pression | 10 |
| 4.3.3 | Travail au cours d'une évolution non élémentaire | 10 |
| 4.3.4 | Quelques travaux classiques | 11 |
| 5 | Application du premier principe à quelques transformations | 12 |
| 5.1 | Transformation isochore | 12 |
| 5.2 | Capacité thermique à volume constant | 12 |
| 5.3 | Transformation monobare - Enthalpie | 13 |
| 5.4 | Capacité thermique à pression constante | 14 |
| 5.5 | Fonctions d'état de quelques fluides modèles | 14 |
| 5.5.1 | Gaz parfait monoatomique | 14 |
| 5.5.2 | Gaz parfait | 15 |

| | |
|-----------------------------------|----|
| 5.5.3 Fluides réels | 15 |
| 5.5.4 Phases condensées | 15 |

1 Introduction

Les systèmes étudiés sont des gaz, des liquides, des solides, très souvent au repos.

Nous sommes bien loin du point matériel étudié en mécanique.

L'explication des évolutions de ces systèmes trouve son origine dans le comportement **microscopique** des constituants élémentaires de ces systèmes (atomes, molécules...). On pourrait alors considérer ces systèmes comme des ensembles de N points matériels.

On peut résoudre analytiquement le problème à deux corps ($N=2$); on démontre que pour $N > 2$, il n'y a plus de solution analytique.

Or 1 m^3 d'air contient approximativement 10^{25} molécules! La résolution numérique d'un problème avec $N = 10^{25}$ est hors de portée même des plus gros ordinateurs.

D'autre part la résolution d'un problème en mécanique classique repose sur la parfaite connaissance des conditions initiales, position et vitesse. Au niveau microscopique, il est fondamentalement impossible de connaître précisément à la fois la position et la vitesse. Indépendamment de la faisabilité des calculs, la démarche même qui consiste à étudier un système thermo comme un ensemble de N points matériels à l'aide de la mécanique classique est donc vouée à l'échec.

Heureusement, à l'échelle **macroscopique**, ces systèmes peuvent être complètement décrits à l'équilibre par un petit nombre de paramètres, que nous appellerons **variables thermodynamiques d'état**, tels que la pression ou la température. C'est donc le point de vue adopté par la thermodynamique (classique).

2 Définitions

2.1 Système

On désigne par système l'objet d'étude, il s'agit en général d'un système matériel, une «portion d'univers». Le système est défini par séparation avec le reste de l'Univers appelé *milieu externe*. Il est indispensable de définir soigneusement le système, le milieu extérieur, la frontière de ce système, et les échanges qui vont avoir lieu à travers cette frontière avec le milieu extérieur. **Par convention une grandeur échangée est comptée positivement si elle est reçue par le système.**

Un **système fermé** n'échange pas de matière avec l'extérieur mais peut éventuellement échanger de l'énergie avec l'extérieur.

Un **système isolé** n'échange ni matière, ni énergie avec l'extérieur.

Un **système est homogène** si les paramètres le décrivant ont la même valeur partout.

2.2 Température - Equilibre thermique

La notion de température découle de la sensation de chaud et de froid. Dans le cas d'un gaz, elle traduit en fait l'agitation thermique des molécules du gaz.

L'équilibre thermique d'un système est atteint lorsque la température est la même en tout point du système.

L'unité SI de température est le Kelvin (K). La température Celsius t est définie par la différence $t = T - T_0$ entre la température thermodynamique (en K) une température de référence $T_0 = 273,15K$. Quand on a une température exprimée en degrés Celsius ($^{\circ}C$), il suffit de lui ajouter 273,15 pour obtenir la température en Kelvin. Les températures peuvent varier dans une large gamme :

$T = 10^{-3} K$ très basse température atteinte en labo

$T = 1,5 \cdot 10^7 K$ température au centre du Soleil

2.3 Pression

La pression P est définie en tout point M d'un fluide. Nous admettrons que cette pression est telle que $d\vec{F}$, la force normale exercée par le fluide sur la surface dS d'un **manomètre** de très petite surface placé au point M vaut :

$$\boxed{d\vec{F} = P dS \vec{n}}$$

La pression atmosphérique moyenne vaut $1 \text{ atm} = 1013 \text{ hPa} = 1013 \text{ mbar}$

Les pressions naturelles peuvent varier de presque zéro dans l'espace interstellaires à 10^{15} Pa au coeur des étoiles.

2.4 Variables thermodynamiques d'état - Equilibre thermodynamique

L'état d'un système est défini par l'ensemble de ses caractéristiques à l'échelle macroscopique qui sont décrites par des variables thermodynamiques d'état comme la température ou la pression par exemple. Les variables thermodynamiques se classent en deux catégories :

1. **Les variables extensives** qui sont relatives au système entier et additives lors de la réunion de deux systèmes (masse, volume, quantité de matière, charge électrique, quantité de mouvement, etc...)
2. **Les variables intensives**, définies en un point, sont indépendantes de la quantité de matière (masse volumique, température, pression, potentiel électrique, etc...)

On dit qu'un système est en **équilibre thermodynamique** lorsque toutes ses **variables thermodynamiques d'état demeurent constantes au cours du temps**, et si, lorsqu'il n'est pas isolé, il n'y a échange d'aucune sorte avec le milieu extérieur.

2.5 Equation d'état - exemple des gaz parfaits

Les variables thermodynamiques d'état d'un système sont liées par une équation appelée équation d'état du système. Pour un système gazeux de moles et de volume dit parfait, il existe une relation liant pression P , volume V , nombre de moles n et température T , appelée **équation d'état des gaz parfaits** :

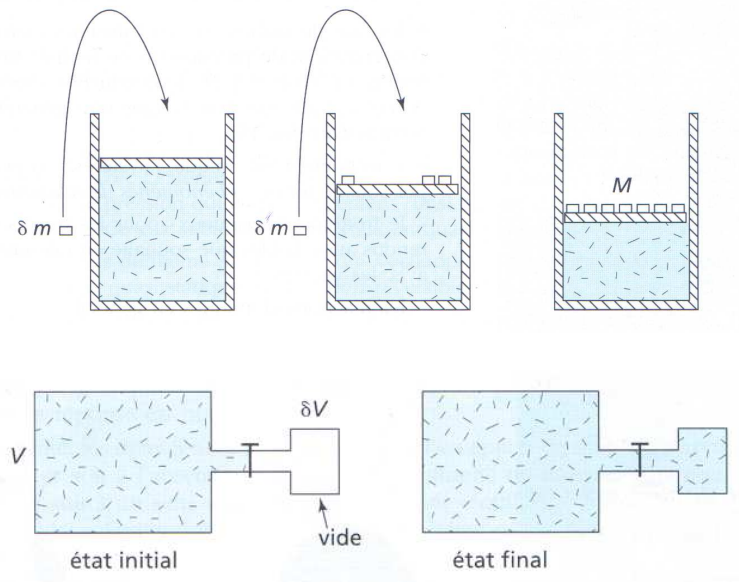
$$\boxed{PV = nRT}$$

où $R =$ est la **constante des gaz parfaits**

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

2.6 Transformation réversible

Une **transformation quasistatique** est une transformation qui se fait par une succession continue d'états d'équilibre interne du système. Une **transformation réversible** est une transformation quasistatique pour laquelle il y a possibilité d'évolution exacte dans le sens inverse du système et du milieu extérieur. Ce type de transformation est impossible à réaliser physiquement, mais on peut s'en approcher. Une transformation quasistatique n'est pas forcément réversible (en présence de frottements par exemple).



3 De la mécanique à la thermodynamique

3.1 Energie interne - exemple du gaz parfait

On admet que pour tout système thermodynamique, il existe une fonction d'état U , appelée énergie interne, qui représente la somme de l'énergie cinétique d'agitation microscopique et l'énergie potentielle d'interaction interne du système. Dans le cas d'un gaz parfait, l'énergie potentielle interne est nulle et l'énergie cinétique d'agitation microscopique ne dépend que de T , ainsi U ne dépend que de T . **Lorsqu'un système est dans un état d'équilibre**

interne, son énergie interne U est entièrement déterminée par la connaissance de son état macroscopique : U est une fonction d'état. Lors d'une transformation quelconque, la variation d'une fonction thermodynamique d'état ne dépend que de l'état final et de l'état initial, et pas du type de transformation.

3.2 Non conservation de l'énergie mécanique

Considérons un pendule simple constitué d'une masse m attachée à un fil inextensible, le tout enfermé dans une enceinte en verre remplie d'air sous faible pression ; on étudie le système {pendule+air} fermé et isolé.

Dans l'état initial, la masse est lâchée à une hauteur h par rapport à la verticale (prise comme référence de l'énergie potentielle externe de pesanteur) et l'air est au repos, l'énergie mécanique initiale du système est :

$$E_I = mgh$$

On abandonne la masse sans vitesse initiale, la masse effectue des oscillations amorties

Dans l'état final, le pendule et l'air sont au repos, l'énergie mécanique finale du système est :

$$E_F = 0$$

Cette dissipation d'énergie mécanique est associée à l'existence de forces de frottements non conservatives décrivant à l'échelle macroscopique les interactions pendule et air

$$E_F - E_I = W^{nc} = W_f$$

3.3 Le point de vue de la thermo

En mesurant la température de l'air $T_F > T_I$. La pression étant faible, on peut utiliser le modèle du GP

$$U_F > U_I$$

Il y a donc conversion d'énergie mécanique en énergie interne via les chocs des molécules d'air sur le pendule ; des mesures précises montreraient que cette conversion est parfaite

L'énergie mécanique n'a pas disparue, elle a pris une autre forme

C'est donc la somme $E + U$ qui est une grandeur conservative ; si E diminue U augmente et inversement

$$\boxed{\Delta E + \Delta U = 0}$$

3.4 Échanges d'énergie

Considérons de l'air dans un cylindre fermé par un piston mobile ; un thermomètre permet de mesurer la température de l'air

Lorsque V diminue T augmente et donc U augmente or $\Delta E = 0$ puisque l'air est au repos dans l'état initial et dans l'état final

L'augmentation de U n'est pas due à une diminution de E ; le système n'étant pas isolé, il a reçu de l'énergie de la part du piston ; un tel transfert est familier en mécanique, il s'agit du travail W des forces de pression lors du déplacement de leur point d'application

Si maintenant nous bloquons le piston et que nous plaçons le récipient dans un bain d'eau chaude T et U augmente

L'air a donc reçu de l'énergie sans que les forces de pression aient travaillé puisque leurs points d'application ne sont pas déplacés ; un tel transfert est appelé **chaleur** ou mieux **transfert thermique**

On dit que l'évolution d'un système est **adiabatique** si le système n'échange pas de chaleur avec l'extérieur ; on dit aussi dans ce cas que le système est **calorifugé** ou encore **thermiquement isolé**

3.5 Résumé

En résumé, le passage du point de vue de la méca au point de vue de la thermo conduit à distinguer :

- deux formes d'énergie, l'énergie mécanique et l'énergie interne
- deux formes d'échanges d'énergie, le travail et le transfert thermique

| | macroscopique | microscopique |
|---|-----------------------|-------------------------|
| perception par un « observateur mécanique » | perceptible | dissimulé |
| énergie | énergie mécanique E | énergie interne U |
| transfert d'énergie | travail W | transfert thermique Q |

4 Le premier principe

4.1 Énoncé

i) L'énergie interne U est extensive c'est à dire additive pour toute partition d'un système (Σ) en deux sous-systèmes disjoints (Σ_1) et (Σ_2)

$$U_{\Sigma} = U_{\Sigma_1} + U_{\Sigma_2}$$

ii) soit un système fermé (Σ) évoluant entre deux états (I) et (F) en recevant algébriquement de l'extérieur un travail W et un transfert thermique Q ; soit $\Delta E = E_F - E_I$ et $\Delta U = U_F - U_I$ les variations d'énergie mécanique et d'énergie interne au cours de l'évolution, le bilan d'énergie du système (Σ) s'écrit

$$\Delta E + \Delta U = W + Q$$

iii) l'énergie interne U est une fonction d'état : dans un état d'équilibre thermodynamique, elle ne dépend que d'un petit nombre de paramètres d'état caractérisant le système

4.2 Commentaires

Pour un système fermé (on peut appliquer le premier principe) et isolé ($W = 0$ et $Q = 0$), on a donc :

$$\Delta E + \Delta U = 0$$

La somme $E + U$ est une grandeur conservative

Très souvent, ΔE est nulle ou négligeable, on obtient alors :

$$\Delta U = W + Q$$

Nous savons calculer ΔU entre deux états d'équilibre thermodynamique et nous savons en général calculer W ; le premier principe permet donc de cal-

culer Q :

$$Q = \Delta U - W$$

La somme $W + Q$ égale à ΔU ne dépend pas du chemin suivi ; comme W dépend en général du chemin suivi, Q aussi ; pour une évolution infinitésimale, on peut écrire :

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

Il résulte immédiatement du premier principe qu'un travail ou un transfert thermique positif contribue à augmenter l'énergie d'un système fermé ; dans ce cas W ou Q sont effectivement reçu par le système, cédé par le système dans le cas négatif

4.3 Un exemple de travail : le travail des forces de pression

4.3.1 Pression extérieure et pression dans le fluide

Considérons un fluide contenu dans un cylindre d'axe Ox et de section S fermé par un piston mobile

La pression P dans le fluide n'est définie qu'à l'équilibre thermodynamique, en général uniquement dans l'état initial et dans l'état final

On peut en revanche en général considérer que l'atmosphère extérieure reste en équilibre thermodynamique à la pression constante et uniforme P_{ext} ; elle exerce donc sur le système (via le piston de masse négligeable que l'on inclut dans le système, on néglige aussi les frottements) une force

$$\vec{F} = -P_{ext} S \vec{e}_x$$

Lorsque le système est en équilibre thermodynamique la pression dans le fluide est défini par la force qu'il exerce sur le piston

$$\vec{F}' = P S \vec{e}_x$$

l'équilibre mécanique du piston s'écrit alors

$$P = P_{ext}$$

4.3.2 Travail élémentaire des forces de pression

Déplaçons le piston de $dx \vec{e}_x$

Le système reçoit (algébriquement) le travail $\delta W = \vec{F} \cdot dx \vec{e}_x = -P_{ext} S dx$

Au cours du déplacement le volume du système varie de $dV = S dx$, on a donc :

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

$\delta W > 0$, $dV < 0$ (compression) le travail est effectivement reçu, les forces subies par le fluide sont motrices

$\delta W < 0$, $dV > 0$ (détente) le travail est effectivement cédé, les forces subies par le fluide sont résistantes

Nous admettrons la généralisation de ce résultat à un récipient de forme quelconque soumis à une pression extérieure sur ses parties mobiles

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

4.3.3 Travail au cours d'une évolution non élémentaire

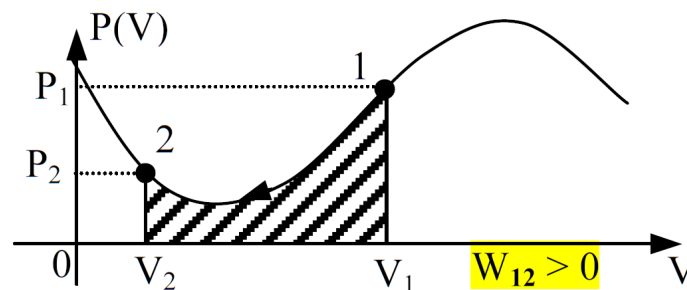
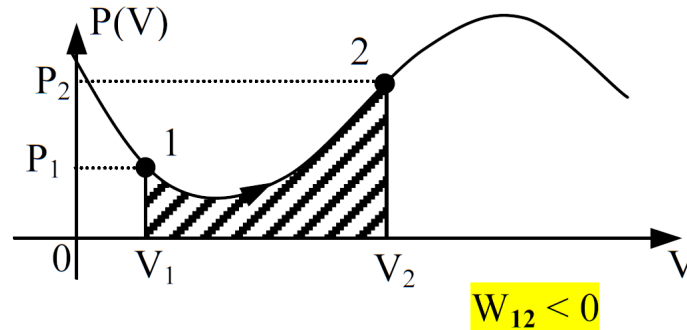
Considérons l'évolution d'un fluide entre un état d'équilibre (I) et un état d'équilibre (F) soumis à une pression extérieure P_{ext} constante et uniforme. Cette évolution peut-être décomposée en évolutions élémentaires au cours desquelles le volume varie de dV

$$\boxed{W = - \int_{V_I}^{V_F} P_{ext} dV}$$

Considérons une évolution suffisamment lente pour que tout état intermédiaire soit infiniment proche d'un état d'équilibre thermodynamique, la pression P du fluide est alors définie ; on parle aussi d'**évolution quasi-statique** ; nous dirons en outre qu'elle est **mécaniquement réversible** si $P = P_{ext}$ (ce qui est évident dans le cas particulier du piston mobile libre)

$$\boxed{P = P_{ext} \quad W = - \int_{V_I}^{V_F} P dV}$$

La pression étant définie au cours de l'évolution, on peut représenter P en fonction de V (**diagramme de Watt**) dans lequel l'aire sous la courbe donne $-W$ ou P en fonction de v volume massique (**diagramme de Clapeyron**)



4.3.4 Quelques travaux classiques

Lors d'une **évolution isochore** c'est-à-dire à $V = cte$, on obtient :

$$W = 0$$

Lors d'une **évolution monobare**, pression extérieure constante et uniforme, qui n'est pas égale à la pression intérieure du gaz (cas d'une transformation brutale), on obtient :

$$W = -P_{ext}(V_F - V_I)$$

Lors d'une évolution quasi-statique, mécaniquement réversible et **isobare** (pression intérieure du gaz constante), ce qui correspond donc à $P = P_{ext} = cte$, on obtient :

$$W = -P(V_F - V_I)$$

Lors d'une évolution quasi-statique et **isotherme** d'un GP, c'est-à-dire à $T = cte$, on obtient :

$$W = -nRT \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right)$$

5 Application du premier principe à quelques transformations

On considère ici que l'énergie mécanique des systèmes considérés ne varie pas, le premier principe s'écrit donc :

$$\Delta U = W + Q$$

On suppose également que le seul travail est celui des forces de pression.

5.1 Transformation isochore

Comme dans ce type de transformation le volume est constant on obtient :

$$\Delta U = Q_V$$

On note le transfert thermique avec V en indice pour rappeler que la transformation se déroule à volume constant.

5.2 Capacité thermique à volume constant

Dans les systèmes rencontrés (corps pur, fluides, solides...), U ne dépend que de T et V , on peut alors écrire sa différentielle :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

ce qui nous permet de définir la capacité thermique à volume constant (accessible expérimentalement) :

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

qui s'exprime en $J.K^{-1}$.

On peut définir également la capacité thermique molaire à volume constant :

$$C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$$

et la capacité thermique massique à volume constant :

$$c_V = \frac{C_V}{m}$$

Pour un GP, C_V ne dépend que de T , et le transfert thermique s'en déduit :

$$Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) dT$$

On peut souvent considérer que C_V est constant sur l'intervalle de température considéré, on obtient alors :

$$Q_V = \Delta U = C_V \Delta T$$

5.3 Transformation monobare - Enthalpie

De nombreuses évolutions thermo ont lieu au contact de l'atmosphère qui maintient une pression extérieure P_{ext} constante; elles sont donc monobares $P_F = P_I = P_{ext}$

$$W = -P_{ext}(V_F - V_I)$$

le premier principe appliqué au système fermé

$$U_F - U_I = W + Q_P$$

ce qui permet de calculer Q

$$Q_P = U_F - U_I + P_{ext}(V_F - V_I) = (U_F + P_F V_F) - (U_I + P_I V_I)$$

Q_P apparaît comme la variation d'une nouvelle fonction H appelée **enthalpie**

$$H = U + PV$$

Au cours d'une évolution monobare entre deux états d'équilibre, le transfert thermique algébriquement reçu par un système fermé est égal à la variation d'enthalpie du système

$$Q_P = \Delta H$$

Ce résultat s'applique aussi a fortiori au cas d'une évolution quasi-statique mécaniquement réversible et isobare

Par construction, l'enthalpie H ne dépend, comme U , que d'un petit nombre de paramètres d'état; c'est une **fonction d'état**

5.4 Capacité thermique à pression constante

Dans les systèmes rencontrés (corps pur, fluides, solides...), H ne dépend que de deux variables, par exemple T et P , on peut alors écrire sa différentielle :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

ce qui nous permet de définir la capacité thermique à pression constante (accessible expérimentalement) :

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

qui s'exprime en $J.K^{-1}$.

On peut définir également la capacité thermique molaire à pression constante :

$$C_{P,m} = \frac{C_P}{n}$$

et la capacité thermique massique à pression constante :

$$c_P = \frac{C_P}{m}$$

Pour un GP, C_P ne dépend que de T , et le transfert thermique s'en déduit :

$$Q_P = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P(T) dT$$

On peut souvent considérer que C_P est constant sur l'intervalle de température considéré, on obtient alors :

$$Q_P = \Delta H = C_P \Delta T$$

5.5 Fonctions d'état de quelques fluides modèles

5.5.1 Gaz parfait monoatomique

Pour le GPM on admet que

$$U = \frac{3}{2} nRT$$

d'où

$$H = U + PV = \frac{3}{2}nRT + nRT = \frac{5}{2}nRT$$

$$C_V = \frac{3}{2}nR \quad C_p = \frac{5}{2}nR$$

5.5.2 Gaz parfait

Exprimons l'enthalpie du gaz parfait :

$$H = U + PV = U + nRT$$

L'enthalpie H d'un gaz parfait ne dépend que de la température

On dit d'un fluide possédant cette propriété qu'il vérifie la deuxième loi de Joule

on en déduit la **relation de Mayer**

$$C_p - C_V = nR$$

et en faisant apparaître le coefficient $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$

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

Par exemple pour un gaz parfait diatomique dans les conditions usuelles de température

$$C_V \simeq \frac{5}{2}nR \quad C_p \simeq \frac{7}{2}nR \quad \gamma \simeq \frac{7}{5} = 1,4$$

ces valeurs sont souvent utilisées pour l'air

5.5.3 Fluides réels

Aucun résultat général pour les gaz réels

5.5.4 Phases condensées

Pour ce qui est des phases condensées (solides ou liquides) leur volume est suffisamment faible pour qu'on puisse souvent en première approximation négliger PV devant U

$$H \simeq U \quad C_p \simeq C_V \simeq C$$