

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

I. Les échanges énergétiques : premier principe de la thermodynamique

1) Energie d'un système thermodynamique et principe de conservation

Par définition, l'énergie totale d'un système est la somme des énergies cinétiques et potentielles d'origine microscopique et macroscopique du système. On la note : $\mathcal{E} = E_{cmicro} + E_{cmacro} + E_{pmicro} + E_{pmacro}$.

- On retrouve l'énergie interne $U = E_{cmicro} + E_{pmicro}$ définie au chapitre 2, somme de l'énergie cinétique d'agitation thermique et de l'énergie potentielle d'interactions moléculaires.
- E_{cmacro} représente l'énergie cinétique d'entraînement (dans le cas d'un mouvement d'ensemble du système).
- E_{pmacro} correspond à l'énergie potentielle due aux forces extérieures conservatives subies par le système.

L'énergie totale peut s'écrire $\mathcal{E} = U + E_{cmacro} + E_{pmacro}$. C'est une **grandeur extensive**.

Il existe différentes approches du premier principe mais nous pouvons l'énoncer sous sa forme la plus générale :

Principe de conservation de l'énergie : L'énergie totale de tout système isolé est conservative.
($\mathcal{E} = \text{constante}$)

Remarque : Ce principe traduit l'absence de création d'énergie, grandeur qui ne peut être qu'échangée.

2) Les échanges d'énergie (travail, chaleur) au cours d'une transformation

Considérons un système **fermé** qui échange de l'énergie avec le milieu extérieur au cours d'une transformation (état initial A ; état final B). Cet échange d'énergie peut se faire sous forme :

- **de travail**, noté W , des forces extérieures non conservatives. Exemple : travail des forces de pression s'exerçant sur la surface séparant le système du milieu extérieur.
- **de chaleur**, noté Q , correspondant au transfert thermique d'origine microscopique dans la zone de contact entre le système et le milieu extérieur.

La variation d'énergie totale du système au cours de la transformation $A \rightarrow B$ s'écrit :

$$\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_B - \mathcal{E}_A = W + Q \quad (\text{autre énoncé du premier principe})$$

Remarque : W et Q sont des grandeurs algébriques définies par rapport au système (unité SI : joule) :

- **positives** si le système reçoit du travail ou de la chaleur de la part du milieu extérieur.
- **négatives** si le système donne du travail ou de la chaleur au milieu extérieur.

3) Le premier principe de la thermodynamique pour un système au repos

Généralement, le système étudié est au **repos** (pas de mouvement d'ensemble) donc $E_{cmacro} = 0$ et $E_{pmacro} = \text{constante}$ (altitude du centre d'inertie constante). Ainsi $\Delta\mathcal{E} = \Delta U + \Delta E_{cmacro} + \Delta E_{pmacro} = \Delta U$.

Le premier principe pour un système au repos s'écrit : $\Delta U = W + Q$ (forme la plus utilisée)

Pour une **transformation cyclique** ($A=B$) : $\Delta U = U_B - U_A = 0 = W + Q$ soit $W = -Q$. On peut transformer du travail en chaleur et réciproquement : **c'est le principe d'équivalence travail- chaleur.**

Cas d'une **transformation élémentaire** (A et B sont deux états d'équilibre très voisins) :

Le premier principe s'écrit sous forme différentielle : $dU = \delta W + \delta Q$

Remarques :

- dU représente une **variation** élémentaire d'énergie. Cette variation est indépendante du chemin suivi au cours de la transformation entre les états A et B : $\Delta U = U_B - U_A = \int_A^B dU$. On dit que **U est une fonction d'état**.
- δW et δQ correspondent à des petites quantités d'énergie échangées (et non des variations). Ces grandeurs dépendent du chemin suivi : $W = \int_A^B \delta W$ et $Q = \int_A^B \delta Q$.

II. Le travail des forces de pression

1) Travail élémentaire des forces de pression

Le système étudié est un fluide contenu dans une enceinte cylindrique et soumis à une pression extérieure P_{ext} à l'aide d'un piston.

On peut montrer que le travail élémentaire échangé entre le système et le milieu extérieur (à la pression P_{ext}) s'écrit : $\delta W = -P_{ext}dV$ où dV représente la variation élémentaire algébrique du volume du fluide ($dV > 0$ - détente - ; $dV < 0$ - compression -).

- $\delta W > 0$: $dV < 0$, le volume du fluide diminue (compression). Le fluide reçoit du travail de la part du milieu extérieur.
- $\delta W < 0$: $dV > 0$, le volume du fluide augmente (détente). Le fluide donne du travail au milieu extérieur.

Démonstration : voir feuille

Remarque : Cette expression se généralise au cas d'un fluide délimité par une surface quelconque subissant une pression extérieure P_{ext} .

Considérons une **transformation finie** où le fluide passe du volume initial V_1 ou volume final V_2 . Le travail des forces de pression exercées sur le fluide de la part du milieu extérieur s'écrit :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \delta W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$$

Pour déterminer W , il faut connaître la loi de variation de la pression extérieure au cours de la transformation. Voici l'expression de W pour quelques transformations particulières :

- Transformation **monobare** : $P_{ext} = \text{constante}$ (pression atmosphérique par exemple)

$$W = -P_{ext} \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_{ext}(V_2 - V_1) = -P_{ext}\Delta V$$

- Transformation **isochore** : $V = \text{constante}$

$dV = 0$ d'où $W = 0$. Si le seul travail est celui des forces de pression alors le premier principe devient $\Delta U = Q$

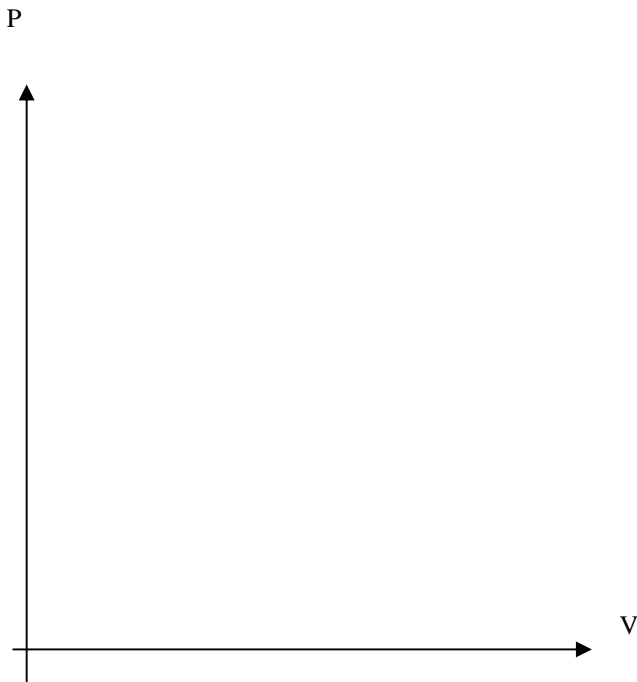
- Transformation **réversible** : $P_{ext} = P$ (P pression du système) $\delta W = -PdV$

Cette relation s'applique également pour une transformation **quasi-statique** où $P_{ext} = P$ (mécaniquement réversible).

2) Représentation graphique

Dans le cas d'une transformation **réversible** (ou plus généralement **quasi-statique avec $P_{ext} = P$**) entre l'état initial A et l'état final B, le travail des forces de pression s'écrit : $W_{A \rightarrow B} = - \int_A^B P dV$.

Dans un diagramme d'ordonnée P et d'abscisse V, appelé **diagramme de Watt**, ce travail correspond à **l'opposé de l'aire algébrique sous la courbe $P=f(V)$** .



Remarque : Il arrive fréquemment qu'on utilise l'appellation diagramme de Clapeyron (pression en fonction du volume massique) pour désigner le diagramme de Watt (pression en fonction du volume).



Si cette transformation est en plus **cyclique**, on dit que :

- **le cycle est récepteur** quand le cycle est parcouru dans le **sens inverse des aiguilles d'une montre**. Le **système reçoit alors du travail du milieu extérieur $W > 0$** .
- **le cycle est moteur** quand le cycle est parcouru dans le **sens des aiguilles d'une montre**. Le **système donne alors du travail au milieu extérieur $W < 0$** .

III. La fonction d'état Enthalpie

1) Définition

La fonction d'état **enthalpie**, notée H , est définie par : $H = U + PV$

C'est une grandeur **extensive** (unité SI : joule).

Cas d'une transformation élémentaire : $dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP$ (forme différentielle)

Nous pouvons relier la **variation d'enthalpie au transfert thermique** soit $\Delta H = Q$ dans le cas d'une transformation **isobare et réversible** (ou quasi-statique et mécaniquement réversible) et dans le cas d'une transformation **monobare** avec $P_{ext} = P_{initial} = P_{final}$.

Démonstration : voir feuille - A SAVOIR REFAIRE -

2) Capacité thermique à pression constante

Par **définition**, la **capacité thermique à pression constante**, noté C_p , correspond à la quantité d'énergie nécessaire à fournir au système pour **élever sa température d'un degré à pression constante**.

C_p est définie par la relation : $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ Unité SI : J/K

Comme pour la capacité thermique à volume constant (voir chapitre 2), on peut associer à cette grandeur extensive les grandeurs intensives molaire (C_{pm} en J/K/mol) et massique (c_p en J/K/kg).

3) Enthalpie du gaz parfait

➤ Rappel (voir chapitre 2)

Pour un gaz parfait quelconque, **U ne dépend que de T** : on dit qu'un gaz parfait suit la **première loi de Joule**.

On peut écrire $dU = C_V dT = nC_{Vm} dT = mc_V dT$ où n représente le nombre de moles de gaz et m sa masse (GPM : $C_{Vm} = \frac{3}{2}R$; GPP : $C_{Vm} > \frac{3}{2}R$ - varie par palier pour GPD : $C_{Vm} = \frac{5}{2}R$ aux températures usuelles -).

L'enthalpie d'un gaz parfait s'écrit : $H = U + PV = U + nRT$ car $PV = nRT$ (équation des gaz parfaits). Le système est fermé ($n=cste$) et U ne dépend que de T donc **H ne dépend que de T** : on dit qu'un gaz parfait suit la **deuxième loi de Joule**. On peut écrire $dH = C_p dT = nC_{pm} dT = mc_p dT$

Remarque : Dans la plupart des cas C_p et C_V sont constantes.

➤ **Relation entre C_V et C_p - relation de Mayer**

On peut montrer que $C_{pm} - C_{Vm} = R$ (**relation de Mayer**).

On donne souvent dans les exercices le rapport des deux capacités thermiques noté $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_{pm}}{C_{Vm}}$ ($\gamma > 1$).

On trouve alors que $C_{pm} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$ et $C_{Vm} = \frac{R}{\gamma - 1}$.

Démonstration : voir feuille - A SAVOIR REFAIRE -

4) Enthalpie d'une phase condensée

Dans le cas du **modèle d'une phase condensée** (solide ou liquide indilatables et incompressibles) : $V=cste$ (voir Chapitre 2). Les variations du produit PV sont négligeables devant les variations de U donc : $dH = dU + d(PV) \sim dU$ avec $dU = C_V dT$ et $dH = C_P dT$.

Il en résulte que $dH = dU = CdT$ où $C = C_V = C_P$ représente la **capacité thermique de la phase condensée**.

Le volume étant constant, d'après le premier principe pour une transformation élémentaire **isochore** : $dU = \delta Q$ ($\delta W = 0$: travail des forces pressantes) d'où $\delta Q = CdT$. Dans le cas où C est constante, on peut écrire pour une transformation finie : $\Delta H = \Delta U = Q = C\Delta T$.

5) Application à la mesure des transferts thermiques (Calorimétrie)

On désigne par calorimétrie l'ensemble des techniques de mesure des transferts thermiques. Les mesures calorimétriques permettent de déterminer les capacités thermiques à pression ou volume constants, les chaleurs latentes de changement d'état, les "chaleurs" réactionnelles (thermochimie).

Ces techniques reposent en général sur un bilan d'énergie interne ou d'enthalpie au cours d'un processus où se produit un transfert thermique soit entre le système et le milieu extérieur soit entre deux sous systèmes.

Les expériences sont réalisées dans **des récipients calorifugés, calorimètres**, qui sont construits de manière à réduire le plus possibles les "fuites" thermiques avec le milieu extérieur. Ces fuites sont dues aux phénomènes de conduction, de convection et de rayonnement thermique.

Exemples : vase Dewar (bouteille thermos).

Les expériences sont effectuées **soit à volume constant, soit à pression extérieure constante**.

Les transformations du système intérieur au calorimètre étant **adiabatiques (Q=0 : parois calorifugées)** :

- si $V=cste$ (isochore) $\Delta U = W'$
- si $P_{ext}=cste$ (monobare) $\Delta H = W'$

avec W' = travail des forces autres que pressantes (travail électrique par exemple).

Méthodes utilisées :

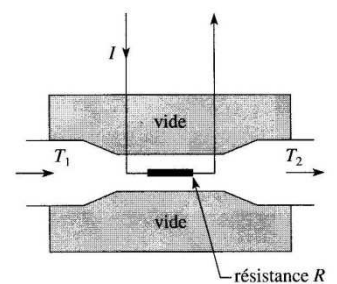
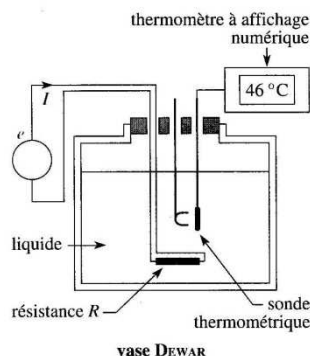
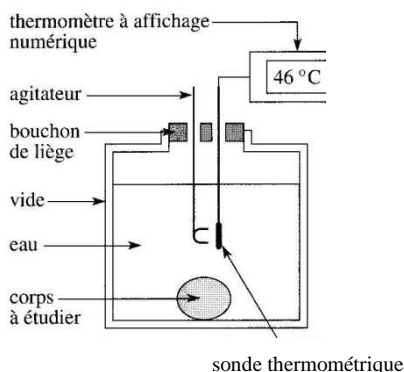
Méthode des mélanges :

Mesure des capacités thermiques des solides, des "chaleurs" réactionnelles, des chaleurs latentes de changement d'état physique (voir TP).

Méthode électrique :

Mesure des capacités thermiques des liquides, des chaleurs latentes (voir TD).

Remarque : En travaillant en régime stationnaire (circulation continue du liquide) on s'affranchit de la capacité thermique du calorimètre (car son enthalpie reste constante).



Méthode électrique en régime stationnaire

IV. Application du premier principe à des transformations subies par un gaz parfait

1) Les relations à connaître

❖ **Premier principe** (système fermé, au repos) : $\Delta U = W + Q$

Pour une transformation élémentaire : $dU = \delta W + \delta Q$

❖ **Définition de l'enthalpie** : $H = U + PV$

❖ **Travail élémentaire des forces pressantes** : $\delta W = -P_{ext}dV$

Pour une transformation réversible : $\delta W = -PdV$

❖ **Caractéristiques des transformations** : isobare, monobare, adiabatique, réversible..(voir chapitre 1)

❖ **Gaz parfait**

Loi des gaz parfaits : $PV = nRT$

1^{ère} loi de Joule : $dU = C_V dT = nC_{Vm} dT = mc_V dT$

2^{ème} loi de Joule : $dH = C_P dT = nC_{Pm} dT = mc_P dT$

Relation de Mayer : $C_{Pm} - C_{Vm} = R$ et $\gamma = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}}$

2) Transformation réversible

a) Rappel sur la notion de réversibilité (voir chapitre 1)

Transformation QUASI-STATIQUE : C'est une succession d'états d'équilibre internes du système. On peut la modéliser par une suite de transformations élémentaires (ou infinitésimales) mises bout à bout. Cette transformation est suffisamment lente pour que les variables d'états du système soient définies à chaque instant. On n'impose aucune condition au milieu extérieur.

Transformation REVERSIBLE : C'est une succession d'états d'équilibre internes du système et entre le système et le milieu extérieur. On peut la modéliser par une transformation quasi-statique pour laquelle le système est en équilibre à chaque instant avec le milieu extérieur.

Remarque importante : L'hypothèse de réversibilité est plus stricte que celle correspondant à une transformation quasi-statique. Cependant, sous certaines conditions, l'hypothèse « quasi-statique » sera suffisante. Par exemple, l'expression du travail des forces de pression pour une transformation réversible ($\delta W = -PdV$) est valable pour une transformation quasi-statique pour laquelle le système est en équilibre mécanique avec le milieu extérieur ($P_{système} = P_{extérieur}$).

b) Transformation réversible isochore, isobare ou isotherme

On dispose de n moles de **gaz parfait** auquel on fait subir une transformation le faisant passer de l'état d'équilibre A (P_A, V_A, T_A) vers l'état d'équilibre B (P_B, V_B, T_B). Le tableau ci-joint résume les caractéristiques des transformations isochore, isobare et isotherme (**voir chapitre 1** pour les définitions).

Transformation	Isochore	Isobare	Isotherme
Relation entre paramètres d'état	$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V} = \text{cte}$	$\frac{V}{T} = \frac{nR}{P} = \text{cte}'$	$PV = nRT = \text{cte}''$
Graphes en coordonnées de Clapeyron P, V			
Travail W $W = - \int_{V_A}^{V_B} P dV$	$W = 0$	$W = -P_A (V_B - V_A)$	$W = -nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$ $W = nRT \ln \frac{P_B}{P_A}$
Transfert thermique Q $\Delta U, \Delta H$	$Q = \Delta U$ $= n C_{Vm} (T_B - T_A)$ $\Delta H = \gamma \Delta U$ $= n C_{Pm} (T_B - T_A)$	$Q = \Delta H$ $= n C_{Pm} (T_B - T_A)$ $\Delta U = n C_{Vm} (T_B - T_A)$	$\Delta U = \Delta H = 0$ $Q = -W$

c) Transformation réversible et adiabatique - lois de Laplace -

Hypothèses : Transformation réversible, adiabatique d'un gaz parfait avec γ **constante**.

Lois de Laplace : $PV^\gamma = \text{cte}$

On peut transposer ce résultat aux couples de variables (P, T) et (T, V) en utilisant la relation précédente et la loi des gaz parfaits : $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cte}'$ et $TV^{\gamma-1} = \text{cte}''$

Remarque : il suffit de connaître une des trois relations (par exemple $PV^\gamma = \text{cte}$), les autres en sont déduites à l'aide de l'équation d'état des gaz parfaits.

Démonstration : voir feuille - **A SAVOIR REFAIRE** -

d) Transformation réversible et cyclique : cycle de Carnot (cf. TD)

3) Transformation irréversible (cf. TD)

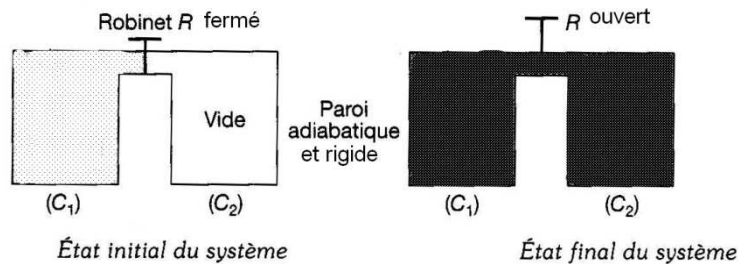
C'est le cas de la plupart des transformations (frottements mécaniques, transferts thermiques entre deux systèmes de températures différentes, diffusion d'une goutte d'encre dans de l'eau). La transformation est souvent brutale et les paramètres d'état du système ne sont à priori pas définis au cours de la transformation. Une telle transformation n'est pas réversible et indique sans ambiguïté le sens d'écoulement du temps.

V. Application du premier principe à des détente de fluides

1) Détente de Joule - Gay Lussac

- Description de l'expérience

Le système considéré est un fluide initialement contenu dans un compartiment fermé (C_1) par un robinet. Le compartiment (C_2) est initialement vide. Les parois de ces deux compartiments sont indéformables et adiabatiques.



A l'instant $t=0$, on ouvre le robinet. Quelle est l'évolution du système ?

- Bilan énergétique

Le fluide se répand rapidement dans le compartiment C_2 : la détente de Joule – Gay Lussac est **irréversible** (cette transformation n'est pas renversible).

Le **premier principe** appliqué au fluide s'écrit : $\Delta U = U_F - U_I = Q + W$.

Le système fluide est séparé du milieu extérieur par des parois :

- **adiabatiques** : $Q=0$ (pas de transfert thermique car les parois sont calorifugées)
- **indéformables** : $W=0$ (pas de travail des forces pressantes extérieures car les parois sont rigides)

Par conséquent $\Delta U = U_F - U_I = 0$: la détente de Joule – Gay Lussac est isoénergétique

- Résultats expérimentaux

Liquide : vaporisation partielle.

Gaz réel : la température diminue en général.

Gaz parfait : la détente de Joule – Gaz Lussac se fait à température constante. On retrouve expérimentalement la 1^{ère} loi de Joule : U ne dépend que de T ($\Delta U = C_V \Delta T = 0$).

2) Détente de Joule-Thomson (ou Joule-Kelvin)

- Description de l'expérience

On étudie **l'écoulement lent et permanent** d'un fluide dans une **canalisation horizontale aux parois adiabatiques et indéformables** séparée en deux régions par un milieu poreux (coton, verre fritté...).

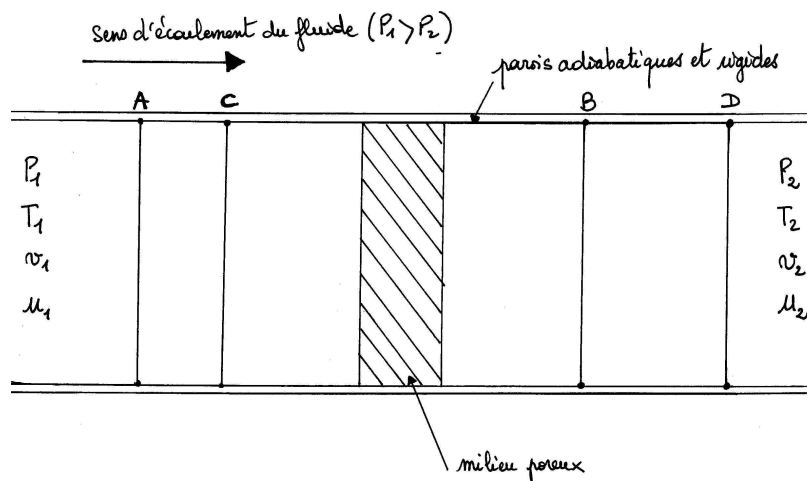
L'écoulement est suffisamment **lent** pour considérer que **les paramètres d'états du fluide** sont **uniformes** dans chaque région (suffisamment loin du milieu poreux):

- Dans la partie gauche (en amont) : P_1, T_1, v_1, u_1 ;
- Dans la partie droite (en aval) : P_2, T_2, v_2, u_2 .

Les paramètres d'état v et u représentent le volume massique et l'énergie interne massique du fluide. Le système étant en écoulement (**système ouvert**), on utilise des variables intensives pour décrire le fluide (on pouvait définir de même le volume molaire et l'énergie interne molaire).

L'écoulement étant **permanent** (ou stationnaire), toutes les variables d'états sont **indépendantes du temps**.

Il faut se ramener à un **système fermé** pour pouvoir appliquer le premier principe. On considère alors le système fermé (**S**) constitué du fluide compris entre les tranches A et B à l'instant t_1 qui après écoulement se retrouve entre les tranches C et D à l'instant t_2 .



- Bilan énergétique

Comme pour la détente de Joule – Gay Lussac, la détente de Joule -Thomson est **irréversible** (déplacement spontané dans le sens des pressions décroissantes).

Le **premier principe** appliqué au système (S) entre les instants t_1 et t_2 , en considérant $\Delta E_{cmacro} \sim 0$ (écoulement lent) et $\Delta E_{pmacro} = 0$ (canalisation horizontale), s'écrit : $\Delta U = U_S(t_2) - U_S(t_1) = Q + W$.

Le **caractère extensif de l'énergie interne** permet d'écrire :

- $U_S(t_1) = U_{AB}(t_1) = U_{AC}(t_1) + U_{CB}(t_1)$
- $U_S(t_2) = U_{CD}(t_2) = U_{CB}(t_2) + U_{BD}(t_2)$

L'écoulement étant **permanent** (ou stationnaire), l'état thermodynamique d'une tranche de fluide ne dépend que de sa position dans la canalisation et non du temps. Par exemple : $U_{CB}(t_1) = U_{CB}(t_2) = U_{CB}$.

Ainsi le premier principe devient :

$$\Delta U = U_{CB}(t_2) + U_{BD}(t_2) - U_{AC}(t_1) - U_{CB}(t_1) = U_{CB} + U_{BD} - U_{AC} - U_{CB} = U_{BD} - U_{AC}$$

En utilisant l'énergie interne massique caractérisant les parties en amont (tranche AC - u_1) et en aval (tranche BD - u_2) du fluide, le premier principe s'écrit : $\Delta U = m_{BD}u_2 - m_{AC}u_1$ où m_{AC} (respectivement m_{BD}) représente la masse de fluide contenue dans la tranche AC (respectivement BD). Le système étudié est fermé donc $m_S(t_2) = m_S(t_1)$ qui devient (masse extensive) $m_{CB}(t_2) + m_{BD}(t_2) = m_{AC}(t_1) + m_{CB}(t_1)$ qui se simplifie (l'écoulement étant stationnaire) $m_{CB} + m_{BD} = m_{AC} + m_{CB}$ soit $m_{BD} = m_{AC} = m$.

En résumé le premier principe s'écrit : $\Delta U = m(u_2 - u_1) = Q + W$ où m est la masse de fluide entrant dans la tranche CB (ou sortant de la tranche CB) entre les instants t_1 et t_2 .

Le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur (parois **adiabatiques** et température amont et aval constantes) soit $Q = 0$.

Le système échange du travail avec le reste du fluide par l'intermédiaire des forces pressantes (les parois de la canalisation étant **indéformables**) soit $W = W_{amont} + W_{aval} = P_1 V_{AC} - P_2 V_{BD}$.

Démonstration : voir feuille

En utilisant le volume massique caractérisant les parties en amont (tranche AC - v_1) et en aval (tranche BD - v_2) du fluide, le travail s'écrit : $W = m(P_1 v_1 - P_2 v_2)$

En réunissant les trois expressions encadrées il vient :

$$m(u_2 - u_1) = m(P_1 v_1 - P_2 v_2) \quad \text{soit} \quad (u_2 + P_2 v_2) - (u_1 + P_1 v_1) = 0.$$

En utilisant l'enthalpie massique caractérisant les parties en amont (tranche AC - h_1) et en aval (tranche BD - h_2) du fluide il vient : $h_2 - h_1 = 0$.

Par conséquent $\Delta h = h_2 - h_1 = 0$: la détente de Joule –Thomson est isenthalpique

- **Résultats expérimentaux**

Gaz parfait : la détente de Joule – Thomson se fait à température constante. On retrouve expérimentalement la 2^{ème} loi de Joule : H ne dépend que de T ($\Delta h = c_p \Delta T = 0$).

Gaz réel : la température diminue en général.