



L3	R505	
	Thermodynamique Généralités Premier principe	

Premier principe de la thermodynamique

Un des intérêts des systèmes thermodynamiques est leur capacité à contenir de l'énergie et à échanger cette énergie. Pour étudier cette capacité, nous allons introduire un principe de conservation de l'énergie appelé premier principe.

1. Premier principe :

1. Énoncé :

Tous les systèmes thermodynamiques possèdent une énergie interne U possédant les propriétés suivantes :

- C'est une fonction d'état (sa valeur ne dépend donc que de l'état et pas de la façon dont cet état a été obtenu)
- Indépendante du référentiel
- Définie à une constante additive près
- Additive (et donc extensive)

Dans un système fermé

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

ΔE_c , la variation d'énergie cinétique macroscopique, c'est à dire celle qui découle de la variation de la vitesse de l'ensemble ; W est le travail, c'est à dire un apport algébrique d'énergie sous une forme macroscopique (en utilisant des interactions conservatives ou non) ; et Q est le transfert thermique, c'est à dire un apport algébrique d'énergie sous une forme microscopique (par exemple des transferts d'énergie dus aux chocs entre molécules).

Notons que la relation précédente est bien une équation : certains termes seront connus (par exemple ΔU si on considère un gaz parfait dont on connaît la capacité thermique), d'autres non (par exemple Q) et la relation précédente permettra de calculer les termes inconnus.

2. Exemples :

On veut chauffer 1 kg de fer de 25°C à 100 °C, sachant que pour le fer $c=444 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$. Quel transfert thermique faut-il fournir ? On réalise ce transfert thermique avec une puissance $P=1 \text{ kW}$, combien de temps le chauffage prendra-t-il ?

$$W = 0 \text{ et } \Delta E_c = 0$$

$$\Delta U = Q = c\Delta T = 444 \times 75 = 33300 \text{ J}$$

$$\Delta t = \frac{Q}{P} = 33,3 \text{ s}$$

2. Travail :

1. Définition et calcul :

Le travail est un transfert d'énergie fourni par une interaction conservative ou non durant un intervalle de temps donné. Les interactions étant modélisées par leur puissance P , on a

$$W = \int P dt$$

Si la puissance est constante on a alors simplement $W = P \Delta t$.

Cas des interactions conservatives :

Une interaction conservative dérive d'une énergie potentielle, le travail est égal à l'opposé de la variation d'énergie potentielle

$$W = -\Delta E_p$$

2. Exemple :

On fait tomber un vase de 0,5 kg d'une hauteur de 1 m. Calculer le travail du poids. Sous quelle forme ce travail est-il emmagasiné par le vase ?

$$W = -\Delta E_p = -mg\Delta h = -0,5 \times 9,81 \times (-1) = 4,905 \text{ J}$$

3. Cas des forces de pression :

Lorsqu'une pression P_{ext} s'applique sur un corps de surface S , le corps subit alors une force $F=P*S$ appelée force de pression. Si la surface se déplace, le corps change de volume ; on montre que le

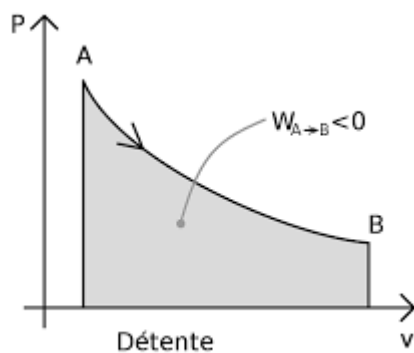
travail reçu est alors $W = \int_{V_1}^{V_2} -P_{\text{ext}} dV$

Signe du travail des forces de pression :

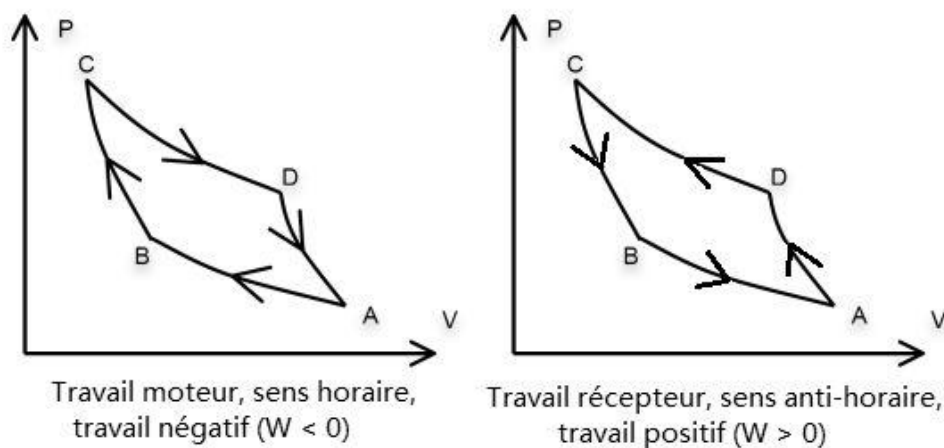
- Positif, si le volume diminue :
 - Négatif, si le volume augmente :
 - Nul, si le volume reste constant :
 -
-

ATTENTION : la pression qui intervient est la pression extérieure puisque les forces qui interagissent sur le corps viennent de l'extérieur. Ce n'est pas la pression intérieure qui compte ! (Par contre c'est bien le volume V du corps qui compte)

Toutefois, il peut arriver que la pression à l'intérieure soit égale à la pression extérieure, à condition que la transformation soit assez lente (quasi-statique) et qu'il y ait donc équilibre mécanique (équilibre des forces de pression). Dans ce cas on peut écrire $P_{\text{ext}}=P$ et la pression intérieure P pourra apparaître dans le calcul du travail des forces de pression, mais cela reste un travail fourni par l'extérieur. Si on est dans ce cas (ce qui arrivera assez souvent) alors $W = \int_{V_1}^{V_2} -P_{\text{ext}} dV$ où la pression P dépend du volume V par l'intermédiaire de l'équation d'état (par exemple, pour un gaz parfait et on a alors une interprétation géométrique du travail des forces de pression : si nous traçons P en fonction de V alors le travail est l'opposé de l'aire algébrique sous la courbe



On voit que W dépend de la façon dont la transformation a été réalisée, contrairement à ΔU . Cas d'une transformation cyclique :



3. Transfert thermique :

C'est un transfert d'énergie qui a lieu directement au niveau microscopique sans interaction visible à notre échelle macroscopique.

Il existe trois façons de fournir un transfert thermique :

Par conduction : les échanges d'énergie se font de proche en proche, sans mouvement de matière. Ainsi une barre métallique chauffée à une extrémité va voir sa température augmenter d'abord à cette extrémité, puis le front de température va progresser doucement vers l'autre extrémité, par conduction. La vitesse de cette progression et donc l'efficacité du transfert thermique par conduction dépend du matériau ; par exemple les métaux sont de très bons conducteurs thermiques (c'est pour cela qu'on se brûle lorsqu'on touche un métal chaud) et les matériaux organiques comme le bois sont usuellement de mauvais conducteurs thermiques (d'où les poignées en bois sur les vieilles casseroles). Si on désire des échanges d'énergie par conduction thermique, il faut choisir des matériaux bons conducteurs thermiques, sinon on choisit des matériaux isolants comme la laine de roche.

Par convection : les échanges d'énergie se font par mélange des parties chaudes et froides. Un exemple de convection naturelle apparaît lorsqu'on chauffe de l'eau dans une casserole : le fond est plus chaud que la surface, donc la masse volumique au fond est plus faible ; à cause de la poussée d'Archimède, l'eau chaude remonte tandis que l'eau froide descend, ce qui revient à un transfert thermique positif du bas vers le haut (ce même phénomène dans le manteau terrestre conduit à la dérive des continents). Si on désire éviter ce phénomène, il convient donc d'empêcher les mouvements de matière, soit en utilisant des solides, soit en gélifiant ou de toute autre manière. À l'inverse, si on désire observer ce phénomène, il suffit de favoriser les mouvements de matière, en mélangeant d'une façon ou d'une autre : c'est pour cela que les climatiseurs possèdent un ventilateur, pour mélanger plus efficacement l'air froid à l'air chaud ; c'est pour cela aussi qu'on touille le café après y avoir ajouté du lait.

Par rayonnement : il se trouve que tout corps émet un rayonnement électromagnétique directement lié à sa température. Si la température n'est pas très élevée (disons 37°C) ce rayonnement est un rayonnement infrarouge. Si la température est importante (quelques milliers de °C) le rayonnement sera visible (c'est le cas de la surface du soleil ou des métaux « chauffés à blanc ») et si la température est encore plus élevée, le rayonnement sera dans l'ultra-violet, voire au delà. De plus, les corps peuvent absorber un rayonnement électromagnétique ; on peut donc avoir un échange d'énergie entre deux corps qui ne se touchent pas, à travers le vide ou n'importe quel milieu permettant la propagation d'ondes électromagnétiques. Ce transfert thermique est porté par les ondes électromagnétiques. Si on désire maximiser cet échange, il convient d'utiliser un système avec la plus grande surface possible et de couleur sombre (pour absorber plus efficacement, c'est le principe du solaire thermique) ; à l'inverse si on désire l'éviter il faut minimiser la surface et utiliser du blanc, voire des surfaces réfléchissantes pour limiter l'absorption.

L'enthalpie : H

Alors que nous avons vu plusieurs formes d'énergie en mécanique (énergie cinétique, énergie potentielle, énergie mécanique) nous n'avons pour le moment vu en thermodynamique qu'une seule forme d'énergie : l'énergie interne. Nous allons introduire une autre forme d'énergie appelée enthalpie

1. Définitions :

1. Enthalpie :

On définit l'enthalpie H par la relation : $H=U+PV$.

On voit que H est donc une fonction d'état, extensive et homogène à une énergie comme pour l'énergie interne, on peut définir des enthalpie massique ou molaire qui sont des grandeurs intensives. Pour un gaz parfait, comme U ne dépend que de n et T et que $PV=nRT$, on en déduit que H ne dépend que de n et T (et donc que h ne dépend que de T).

Pour une phase condensée, le volume V est très faible et le terme PV est négligeable devant U. Ainsi on a $H \approx U$ et H ne dépend donc que de n et T (et h ne dépend que de T).

2. Capacité thermique à pression constante

On définit la capacité thermique à pression constante par $C_p = \frac{\partial H}{\partial T}$ c'est une grandeur extensive, mesurée en $J.K^{-1}$ (comme la capacité thermique à volume constant).

Pour un gaz parfait, comme H ne dépend que de n et T (et pas de P) on a $C_p = \frac{dH}{dT}$

Pour une phase condensée, comme $H \approx U$ on a $C_p = C_v = C$

Dans ces deux cas on aura donc $\Delta H = C_p \Delta T$

Enfin on définit un coefficient appelé coefficient de Laplace $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

2. Enthalpie de changement d'état :

L'enthalpie de changement d'état d'un corps pur est égale à la variation d'enthalpie de ce corps lorsqu'il change d'état à pression constante.

Par exemple si on transforme un liquide en gaz, l'enthalpie de vaporisation sera notée L_v et on aura

$H_v(T) = H_{gaz}(T) - H_{liquide}(T) = l_v(T) \times m$ C'est une grandeur extensive qui quantifie le coût énergétique d'un changement d'état, elle ne dépend que de la température à laquelle a lieu ce changement d'état.

Usuellement on tabule l'enthalpie massique l_v de changement d'état (chaleur latente de changement d'état).

Notons que d'après la définition de l'enthalpie de changement d'état, l'enthalpie de liquéfaction est simplement l'opposé de l'enthalpie de vaporisation (de même que l'enthalpie de fusion est l'opposée de l'enthalpie de solidification). Ainsi, s'il faut fournir un transfert thermique pour changer un liquide en gaz, un gaz nous fournit un transfert thermique lorsqu'il se change en liquide.

3. Intérêt de ces nouvelles grandeurs :

1. Cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique :

On suppose que la pression extérieure reste constante ; cela arrive très souvent puisque la pression est souvent imposée par la pression atmosphérique.

On peut alors écrire le premier principe pour le système considéré

$$\Delta U + \Delta E_c = W + Q_p = Q_p + W_{\text{pression}} + W_{\text{utile}} = -P\Delta V + Q_p + W_{\text{utile}}$$

$$\Delta U + P\Delta V = Q_p + W_{\text{utile}} = \Delta H \text{ d'où}$$

$$\Delta H = Q_p + W_{\text{utile}}$$

Cette relation est le premier principe exprimé en terme d'enthalpie

On voit ainsi que l'enthalpie permet de « cacher » le travail des forces de pression et d'éviter ainsi d'avoir à calculer ce travail.

H est utile dès que la pression extérieure est constante.

D'autre part, lors d'une transformation à pression constante, on a par définition de la capacité thermique à pression constante car C_p est usuellement une constante. $\Delta H = C_p \Delta T$

2. Relation de Mayer et loi de Laplace pour un gaz parfait :

La relation de Mayer lie les capacités thermiques à pression et volume constant pour un gaz parfait. Trouvons cette relation en calculant la différence des capacités thermiques

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \text{ Par définition et pour un gaz parfait } C_p = \frac{dH}{dT} \text{ et } C_v = \frac{dU}{dT}$$

$$C_p = \frac{dH}{dT} = \frac{dU + PV}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{dPV}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{dnRT}{dT} = C_v + nR$$

$$\text{Ainsi } C_p - C_v = nR$$

$$C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \text{ et } C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

D'autre part, on montre que pour un gaz parfait subissant une transformation adiabatique avec équilibre mécanique on a $PV^\gamma = \text{cst} = P_0 V_0^\gamma$