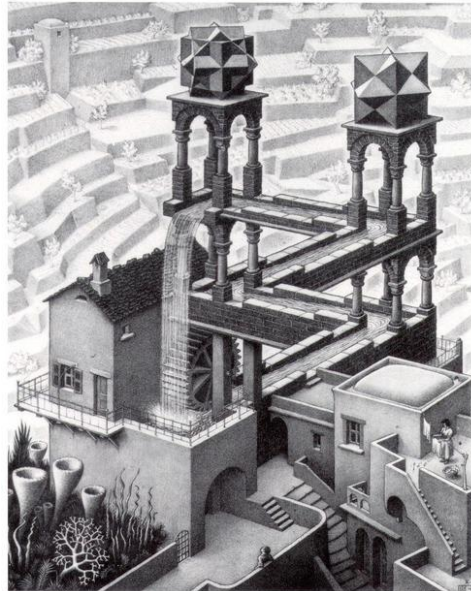


# Premier principe de la thermodynamique

Niveau : L1

Prérequis : Systèmes thermodynamiques à l'équilibre, transformations thermodynamiques, gaz parfait, différentielle et dérivée partielle



## Introduction

Depuis la Renaissance, des inventeurs, ignorant les principes de la mécanique, ont tenté de construire des systèmes mécaniques aptes à perpétuer leur mouvement, pensant qu'ils pourraient constituer une source illimitée de travail. Le mouvement perpétuel désigne l'idée d'un mouvement au sein d'un système capable de durer indéfiniment sans apport extérieur d'énergie ou de matière, ni transformation irréversible du système. Bien que séduisante, cette idée de mouvement perpétuel n'existe pas : il est interdit par le premier principe de la thermodynamique, d'après lequel l'énergie ne peut ni être créée, ni détruite, mais uniquement transformée.

## I Premier principe

### 1) Travail des forces de pression

Au cours d'une transformation quelconque, la pression  $P$  dans un fluide n'est pas nécessairement uniforme, car ce fluide est hors d'état d'équilibre. Par contre, la pression extérieure  $P_{\text{ext}}$  s'exprime en général aisément. Ex : piston horizontal et piston vertical

Lors d'une transformation infiniment petite, on note  $\delta W$  le travail élémentaire :  $\delta W = -P_{\text{ext}}dV$ ,  $dV$  est la variation élémentaire de volume occupé par le fluide.

Si  $\delta W > 0$  : le fluide subit une compression, le système reçoit du travail du milieu extérieur

Si  $\delta W < 0$  : le fluide subit une détente, il fournit le travail au milieu extérieur

Le travail reçu par le fluide s'écrit :

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$$

Ex : pour une transformation monobare :  $W = -P_{ext}(V_f - V_i)$

Une transformation mécanique réversible est une transformation au cours de laquelle la pression  $P$  du système est définie à tout instant et est toujours égale à la pression extérieure.

Dans ce cas,  $W = P(V_f - V_i)$ . Une transformation quasi-statique est une transformation qui passe par une succession d'états d'équilibre voisins les uns des autres. Une transformation réversible est forcément quasi-statique. (réversible = quasi-statique + équilibre thermodynamique avec milieu extérieur)

## 2) Transfert thermique : chaleur

Un transfert thermique est un échange d'énergie sans intervention d'une action mécanique à l'échelle macroscopique. On le note  $Q$ .

$Q > 0$  lorsque le système reçoit de l'énergie et  $Q < 0$  lorsque le système cède de l'énergie.

Spontanément, le transfert thermique se fait du corps chaud vers le corps froid. Il existe 3 modes de transfert thermique :

- conduction : transfert de proche en proche (ex : murs)
- convection : transfert par un fluide en mouvement (ex : fenêtre ouverte)
- rayonnement : transfert par ondes électromagnétiques (ex : rayonnement solaire à travers une vitre)

Si  $Q = 0$ , alors la transformation est adiabatique. Une transformation très rapide pourra être modélisée comme adiabatique.

*Expérience de Joule : Joule a démontré l'équivalence entre le travail et la chaleur.*

## 3) Énoncé

La variation d'énergie d'un système ne dépend que de l'état initial et de l'état final, elle ne dépend pas du chemin suivi pour aller de l'un à l'autre. Au cours d'une transformation quelconque :

$$\Delta E = W + Q$$

Le premier principe exprime la conservation de l'énergie et s'applique entre 2 états d'équilibre. Pour un système isolé,  $\Delta E = 0$ .

On sait que  $E = U + E_c + E_p$ . Lorsque le système est macroscopiquement au repos, dans le cas où on peut négliger les forces extérieures ou leurs variations, le premier principe peut se réécrire :

$$\Delta U = W + Q$$

Ex : Corps humain : l'énergie produite par la combustion du sucre est complètement transformée en chaleur d'une part et en travail d'autre part sous forme de mouvement.

Une méthode pour calculer  $Q$  est d'utiliser le premier principe. La seule autre manière est de connaître la puissance thermique reçue par le système. C'est le cas lorsqu'on chauffe le système avec une résistance  $R$  parcourue par un courant par exemple :  $Q = \int_{t_1}^{t_2} Ri^2 dt$

Pour une transformation monobare, le premier principe se réécrit avec l'enthalpie ( $P_{\text{ext}} = P_0$ ).

Rappel :  $H = U + PV$  et  $C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$

$$\underline{\Delta H = Q}$$

On retiendra que pour un système ne recevant de travail que des forces de pression et n'ayant pas de variation d'énergie cinétique ou d'énergie potentielle :

- $\Delta U = Q$  pour une transformation isochore
- $\Delta H = Q$  pour une transformation isobare/monobare + équilibre mécanique entre l'état initial et l'état final

## II Applications

### 1) Gaz parfait

#### a) Lois de Joule et capacités thermiques

- On considère deux parois rigides, de volumes respectifs  $V_1$  et  $V_2$ , calorifugés ( $Q = 0$ ).

Au départ, le compartiment de gauche est rempli d'un gaz en équilibre à la température  $T_i$  et on a fait le vide dans celui de droite. On ouvre le robinet : le fluide se répartit dans les deux compartiments de manière irréversible jusqu'à atteindre un nouvel état d'équilibre.

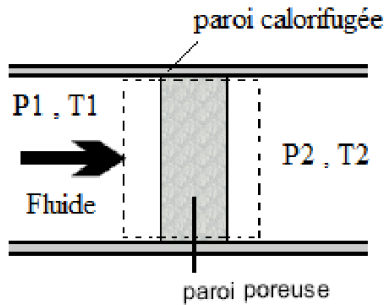
*Cette expérience a été réalisée par Gay-Lussac en 1805 et reprise par Joule en 1845.*

Le volume du système est  $V = V_1 + V_2 = \text{cste}$  donc le travail des forces de pression est nul. Ainsi,  $\Delta U = 0$ .

1<sup>er</sup> loi de Joule : L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température

On a :  $\Delta U = C_V \Delta T$

- On considère une détente lente faisant passer du gaz à travers une paroi poreuse dans une canalisation calorifugée ( $Q = 0$ ).



$H = U + VP = U + nRT$ , or d'après la 1<sup>e</sup> loi de Joule,  $U$  ne dépend pas de  $T$ , on en déduit :

2<sup>e</sup> loi de Joule : L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend pas de la température

On a :  $\Delta H = C_p \Delta T$

Relation de Mayer :  $C_p = C_v + nR$

On définit le coefficient de Laplace :  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

En combinant les relations précédentes, il vient :

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

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

## b) Exemple : échauffement isobare d'un gaz parfait

Le travail s'écrit :  $W = -P \int_{V_1}^{V_2} dV = -P(V_2 - V_1)$

Le premier principe s'écrit :  $\Delta U = W + Q$

Or il s'agit d'un gaz parfait, donc :  $\Delta U = C_v \Delta T$

On en déduit le transfert thermique :

$$Q = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) + P(V_2 - V_1)$$

## 2) Calorimétrie

Le calorimètre (enceinte « parfaitement » calorifugée :  $Q = 0$ ) contient initialement une masse d'eau  $m_{\text{eau}}$  à la température  $T_{\text{eau}}$ . On ajoute un objet de masse  $m$  connue à la température  $T$ . On cherche la capacité thermique massique  $c$  de l'objet.

Le système évolue au contact de l'atmosphère, donc la transformation est monobare. Or elle est également adiabatique :  $\Delta H = Q = 0$

Comme  $H$  est extensive, on peut écrire :  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$ , soit :

$$m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (T_f - T_1) + mc(T_f - T) = 0$$

Donc :

$$c = \frac{m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (T_{\text{eau}} - T_f)}{m(T_f - T)}$$

### 3) Changement d'état

On considère une masse  $m = 1\text{g}$  de glace à la température  $T_1 = 250\text{ K}$ , sous une pression extérieure constante égale à la pression atmosphérique. Le glaçon est transformé en eau liquide à la température  $T_2 = 300\text{ K}$ . On note  $T_{\text{fus}} = 273\text{ K}$  et on cherche la variation d'enthalpie.  $H$  est une fonction d'état : on peut considérer 3 transformations successives :

- La glace passe de  $T_1$  à  $T_{\text{fus}}$
- Changement d'état solide->liquide
- L'eau passe de  $T_{\text{fus}}$  à  $T_2$

$$\text{Ainsi : } \Delta H = mc_{\text{glace}}(T_{\text{fus}} - T_1) + m\Delta_{\text{fus}}h + mc_{\text{eau}}(T_2 - T_{\text{fus}})$$

### Conclusion

Nous avons vu que le premier principe de la thermodynamique était un principe de conservation de l'énergie. Il permet de quantifier les échanges d'énergie. Si on envisage une transformation d'un état initial à un état final, rien n'exclut la transformation de l'état final vers l'état initial. Or, si on s'intéresse à des transformations naturelles (c'est-à-dire des transformations réellement observées) on se rend compte qu'elles se font dans un sens bien déterminé (ex : contact entre deux corps de température différente). C'est là qu'intervient le deuxième principe de la thermodynamique, qui est un principe d'évolution, qui interdit certaines transformations.

### Bibliographie

-Diu, Thermodynamique

-BFR, Thermodynamique

-Roux et Seigne, BUP 832, L'énergie en mécanique et en thermodynamique

### Questions

- Quels autres corps suivent les lois de Joule ?
  - ➔ Les phases condensées idéales
- Différence entre  $d$  et  $\delta$  ?
  - ➔ La notation  $d$  est utilisée pour les fonctions d'état (différentielle),  $\delta$  est utilisée pour une quantité infinitésimale.
- Peut-on faire le parallèle entre le premier principe et le deuxième principe ?
  - ➔  $dU = \delta U_{\text{échangée}} + \delta U_{\text{créée}}$  avec  $\delta U_{\text{échangée}} = \delta W + \delta Q$  et  $\delta U_{\text{créée}} = 0$ , chaleur et travail apparaissent comme les échanges énergétiques.