

Chapitre 26 : Premier principe de la thermodynamique - Bilans d'énergie

Le chapitre précédent nous a permis d'introduire des outils de description d'un système thermodynamique à l'équilibre thermodynamique, notamment les grandeurs d'état du système.

L'une d'entre elles nous intéressera tout particulièrement tout au long de ce chapitre : il s'agit de l'énergie interne. Nous allons chercher à identifier les origines de ses variations dans les lignes qui suivent.

I - Transformations thermodynamiques

L'énergie interne varie au cours d'une transformation. Il semble important de définir proprement ce qui se cache derrière ce terme.

A Définition

DÉFINITION

Transformation thermodynamique :

Remarque : L'évolution du système est due à une modification d'au moins un paramètre extérieur, créant alors une rupture d'équilibre, le système évoluant alors vers un nouvel état d'équilibre F.

B Vocabulaire de description des transformations thermodynamiques

L'état initial d'une transformation est généralement connu. Pour déterminer son état final, il est utile de préciser préalablement les caractéristiques de la transformation.

1 Caractéristiques propres au système : préfixe iso

TRANSFORMATIONS ISO

Une transformation est qualifiée d'**iso**, lorsqu'une grandeur d'état du système reste constante tout au long de la transformation.

2 Caractéristiques relatives à l'extérieur : préfixe mono

TRANSFORMATIONS MONO

Une transformation est qualifiée de **mono**, lorsqu'un paramètre **extérieur** reste constant au cours de la transformation.

3 Autres définitions

DÉFINITION

Transformation cyclique :

DÉFINITION

Transformation quasi-statique :

Remarque : Ce type de transformation est bien entendu un modèle. Toutefois, il reste pertinent pour l'étude de transformations lentes comme le dégonflage d'une chambre à air ou le chauffage d'une pièce de métal par exemple.

DÉFINITION

Transformation réversible :

Remarque : Ce type de transformation est également un modèle et son nom parle de lui-même. Une transformation est **réversible** lorsqu'elle peut être effectuée également de l'état final vers l'état initial.

II - Énergie échangée au cours d'une transformation

L'énergie d'un système thermodynamique peut varier au cours d'une transformation. Le système cède donc de l'énergie au milieu extérieur ou en reçoit. Intéressons-nous à la forme des échanges avec le milieu extérieur.

Mais avant toute chose :

CONVENTIONS DES TRANSFERTS

Les échanges énergétiques sont exprimés en valeur algébrique. Il faut ainsi définir une convention pour leurs signes. On utilise la convention du **comptable** ou convention égoïste :

- Tout transfert contribuant à faire augmenter l'énergie du système est compté **positivement**. « Tout ce qui rentre est positif »
- Tout transfert contribuant à faire diminuer l'énergie du système est compté **négativement**. « Tout ce qui sort est négatif »

A Travail

Commençons par étudier le travail reçu par le système. Il s'agit du transfert d'énergie macroscopique qui est directement mesurable. Dans le cadre du programme, nous ne nous intéresserons qu'au travail des forces de pression mais toute action à l'échelle macroscopique sur le système conduisant à la variation de son énergie interne peut être assimilée à un travail (travail électrique dans un dipôle, travail mécanique d'une hélice dans un fluide...).

1 Travail des forces de pression

TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION

Considérons un système thermodynamique évoluant entre les états d'équilibre initial E_I et final E_F . L'expression du travail des forces de pression au long de la transformation est :

2 Cas particuliers

DÉFINITION

Transformation mécaniquement réversible : Transformation au cours de laquelle le système est constamment en équilibre **mécanique** avec le milieu extérieur. On peut donc écrire en chaque instant cette égalité pour la pression :

$$P = P_{\text{ext}}$$

APPLICATION DIRECTE N°1

Calculer l'expression du travail des forces pressantes dans le cas d'une transformation isochore, d'une transformation monobare et d'une transformation isotherme et mécaniquement réversible d'un gaz parfait.

3 Lien avec la représentation graphique

OUTIL GRAPHIQUE : DIAGRAMME DE CLAPEYRON

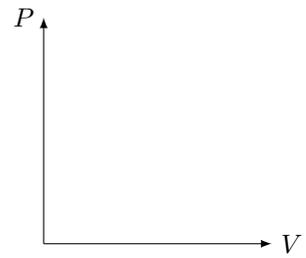
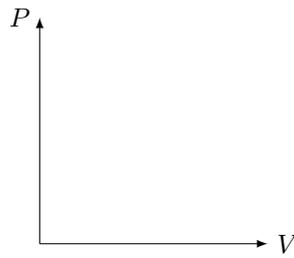
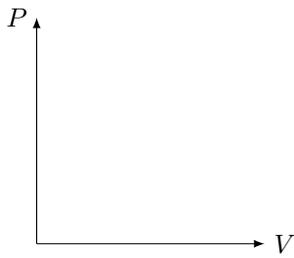
Le diagramme de Clapeyron est un diagramme sur lequel on représente le volume massique du système en abscisse et la pression du système en ordonnée.

Dans le cas d'un système fermé, on peut alors représenter le volume total en abscisse et on appelle un tel diagramme un **diagramme (P,V)**.

Pour une transformation quasi-statique, tous les paramètres d'état sont définis à chaque instant, on peut alors tracer l'évolution du système sur un tel diagramme.

APPLICATION DIRECTE N°2

Tracer le chemin suivi par un système subissant une transformation isochore, une transformation isobare et un gaz parfait subissant une transformation isotherme et mécaniquement réversible.

**À RETENIR****B Transfert thermique**

Après la définition du transfert macroscopique, nous pouvons définir un autre type de transfert d'énergie à l'échelle microscopique cette fois.

Si l'on place en contact deux systèmes de températures différentes (par exemple, un glaçon dans un verre d'eau) des échanges d'énergie vont avoir lieu entre les deux systèmes pour tendre vers un équilibre thermique entre ces systèmes. Ces échanges sont microscopiques, non mesurables et sont qualifiés de **transferts thermiques**.

DÉFINITION

Transfert thermique :

TROIS TYPES DE TRANSFERT THERMIQUE

① Transformation adiabatique

DÉFINITION

Transformation adiabatique :

DÉFINITION

Paroi **calorifugée** : Paroi qui ne laisse passer aucun transfert thermique. On parle aussi de paroi **athermane**.

Paroi **diathermane** : Paroi qui laisse passer très facilement les transferts thermiques.

② Notion de thermostat

DÉFINITION

Thermostat :

TRANSFORMATION MONOTHERME

Une transformation est **monotherme** si le système n'échange de l'énergie par transferts thermiques qu'avec un et un seul thermostat.

3 Quel modèle adéquat avec la réalité ?

Les transformations adiabatiques et isothermes sont donc des transformations idéales totalement opposées : la transformation adiabatique suppose des transferts thermiques nuls tandis que la transformation isotherme n'est possible que dans le cas où les transferts thermiques sont possibles. Une transformation réelle sera donc située quelque part entre ces deux cas limites.

À RETENIR : CRITÈRE DE CHOIX POUR LE MODÈLE

- Si la transformation est très rapide ou que les parois délimitant le système sont très épaisses, une modélisation **adiabatique** sera pertinente.
- Si la transformation est lente et que le système est en contact avec un thermostat, une modélisation **isotherme** sera plus adaptée.

III - Premier principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique correspond à une extension du théorème de l'énergie mécanique aux phénomènes microscopiques en jeu dans le système.

ÉNONCÉ DU PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Remarque :

- Ce principe est un principe de conservation de l'énergie qui, non content de postuler cette conservation, identifie les termes de variation de l'énergie, à savoir le transfert thermique et le travail.
- Souvent, on considèrera un système au repos macroscopique. Les variations de l'énergie mécanique sont ainsi nulles et le premier principe devient :

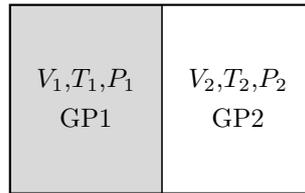
« Pour tout système fermé, il existe une grandeur d'état U extensive appelée énergie interne, telle qu'une évolution du système entre deux états d'équilibre vérifie :

$$\Delta U = W + Q . »$$

- On remarque ainsi que pour un système isolé (aucun échange d'énergie permis avec l'extérieur) et au repos macroscopique :
- Notons bien que W et Q n'étant pas des fonctions d'état, leurs expressions dépendent du chemin suivi par le système au cours de la transformation. On ne peut donc pas leur accoler le préfixe Δ car ils traduisent un échange au cours de cette transformation et non une variation.

APPLICATION DIRECTE N°3 : MÉLANGE DE GAZ PARFAITS

Considérons deux gaz parfaits monoatomiques situés dans deux enceintes séparées par une paroi. On note n_1 la quantité de matière du gaz 1 et n_2 celle du gaz 2. L'ensemble est situé dans une enceinte calorifugée et immobile.



En utilisant l'extensivité de l'énergie interne, donner l'expression de la température finale atteinte après avoir enlevé la paroi.

MÉTHODE : DÉTERMINER UN TRANSFERT THERMIQUE LORS D'UNE TRANSFORMATION**APPLICATION DIRECTE N°4 : CALCULS DE TRANSFERTS THERMIQUES**

Calculer le transfert thermique pour :

- 1/ Une transformation isochore d'une phase condensée idéale de T_1 à T_2 .
- 2/ Une transformation isotherme mécaniquement réversible d'un gaz parfait de V_1 à V_2 .
- 3/ Une transformation isobare pour un gaz parfait de T_1 à T_2 .

IV - Une nouvelle fonction d'état : l'Enthalpie

Nous allons voir dans cette partie qu'une nouvelle fonction d'état peut être plus appropriée que l'énergie interne pour décrire l'état thermodynamique des systèmes étudiés.

A Définitions**1 Enthalpie****DÉFINITION**

Enthalpie : Pour tout système thermodynamique, il est possible de définir une **fonction d'état** appelée **enthalpie** et définie par :

avec U l'énergie interne du système, P la pression du système et V le volume du système. L'enthalpie s'exprime en joule.

Remarque :

- H est extensive. En effet, elle est la somme de U et PV qui sont respectivement extensive et le produit d'une grandeur extensive et une grandeur intensive.
- On peut, comme toujours, définir des grandeurs molaire H_m et massique h associées à l'enthalpie.
- L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi.
On peut donc la noter ΔH .

Ainsi, on peut établir une nouvelle forme du premier principe donnant la variation de l'enthalpie :

PREMIER PRINCIPE "VERSION H"

② Capacité thermique à pression constante

Pour un système fermé \mathcal{S} , la capacité thermique à **pression** constante est la grandeur C_p telle qu'une variation infinitésimale de l'**enthalpie** du système \mathcal{S} lorsque sa température varie de dT à *pression constante* est donnée par :

$$dH = C_p dT$$

DÉFINITION

Capacité thermique à pression constante :

Remarque : On utilisera souvent les grandeurs suivantes :

- la capacité thermique molaire $C_{p,m} = \frac{C_p}{n} = \left. \frac{\partial H_m}{\partial T} \right|_p$ exprimée en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- la capacité thermique massique $c_p = \frac{C_p}{m} = \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p$ exprimée en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

B Application aux gaz parfaits et aux phases condensées**DEUXIÈME LOI DE JOULE****À RETENIR**

Si un système fermé satisfait la deuxième loi de Joule, alors :

Si, de plus, la capacité thermique à pression constante ne dépend pas de la température, alors :

1 Gaz parfait

Un gaz parfait vérifie la deuxième loi de Joule !

RELATION DE MAYER

Les capacités thermiques d'un gaz parfait vérifient la relation suivante :

DÉFINITION

Coefficient de Laplace : On définit le coefficient de Laplace ou indice adiabatique comme le rapport des capacités thermiques :

On en déduit :

CAPACITÉS THERMIQUES À PRESSION CONSTANTE D'UN GP

La capacité thermique à pression constante pour un gaz parfait **monoatomique** vaut :

$$C_{p,\text{mono}} = \frac{5}{2}nR$$

Pour un gaz parfait **diatomique**, à température ambiante, elle vaut :

$$C_{p,\text{dia}} = \frac{7}{2}nR$$

2 Phase condensée idéale

Une phase condensée idéale vérifie la deuxième loi de Joule !

DÉFINITION

Capacité thermique d'une phase condensée idéale : La capacité thermique C d'une phase condensée incompressible et indilatable vérifie :

Justification : Exprimons la variation d'enthalpie d'une phase condensée :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

Pour une phase condensée incompressible et indilatable, on considère que la variation de volume du système est nulle, ainsi, l'égalité précédente devient :

$$\Delta H = C_v \Delta T + V \Delta P \quad \text{d'après la définition de la capacité thermique à volume constant}$$

Pour 1 kg d'eau, une élévation de température de 1 K conduit à une augmentation de l'enthalpie de 4,2 kJ. Le volume d'un kg d'eau valant 10^{-3} m^3 , il faut une augmentation de $42 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ pour obtenir le même gain d'enthalpie, soit 42 bar !

Il paraît alors censé de négliger $V \Delta P$ devant $C_v \Delta T$ pour une phase condensée idéale.

APPLICATION DIRECTE N°5 : APPLICATION À LA CALORIMÉTRIE

On place dans une enceinte calorifugée une masse m d'eau liquide à la température T_1 . On place dans l'eau un solide de capacité thermique C à la température T_2 .

Montrer que la température finale de l'ensemble vaut :

$$T_f = \frac{m c_{\text{H}_2\text{O,liq}} T_1 + C T_2}{m c_{\text{H}_2\text{O,liq}} + C}$$

Remarque : On remarque ici la pertinence de connaître la valeur de la capacité thermique massique de l'eau. Ainsi, en mesurant T_1 , T_2 , T_f et m , on remonte directement à C , grandeur caractéristique du solide, vous l'approfondirez en deuxième année.