



## 02 · Premier principe de la thermodynamique

Dans le chapitre précédent nous avons vu comment décrire le système uniquement lorsqu'il est à l'équilibre. Dans ce chapitre, nous allons apprendre à décrire le chemin que suit un système au cours d'une transformation, c'est-à-dire entre deux états d'équilibre.

Nous allons voir qu'au cours d'une transformation, un système échange de l'énergie avec son milieu extérieur. Par exemple, dans un réfrigérateur, le fluide frigorigène échange de l'énergie avec le milieu extérieur au cours d'un cycle, d'une part avec l'intérieur du réfrigérateur, les aliments (pour les refroidir) et d'autre part avec l'extérieur du réfrigérateur. Au cours de ces échanges d'énergie le fluide frigorigène change d'état (condensation et vaporisation).

### I - Énergie interne

#### I.1 - Origine microscopique

Soit un système. On se place dans le référentiel du centre de masse du système. L'énergie mécanique totale du système vaut :

$$\mathcal{E}_m^{tot} = \sum_{i \in \text{particules}} \underbrace{\mathcal{E}_p^{macro}(i)}_{\text{Pesanteur, etc.}} + \underbrace{\frac{1}{2} m_i v_i^2}_{\mathcal{E}_c \text{ translation}} + \underbrace{\frac{1}{2} J \omega_i^2}_{\mathcal{E}_c \text{ rotation}} + \underbrace{\mathcal{E}_p^{interaction}(i)}_{\substack{\text{Van der Waals,} \\ \text{Liaison H}}} + \underbrace{\mathcal{E}_p^{interne}(i)}_{\text{Liaisons covalente, etc.}}$$

$\underbrace{\hspace{15em}}_U$

À part  $\mathcal{E}_p^{macro}$ , tous ces termes sont compliqués à décrire. On les regroupe donc dans un terme d'énergie, appelée **énergie interne**.

$$U = \sum_{\text{particules}} \text{énergies à l'échelle microscopique}$$

#### I.2 - Capacité thermique à volume constant

On définit la **capacité thermique à volume constant**  $C_V$  d'un système :

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

$C_V$  représente donc l'énergie qu'il faut fournir au système pour élever sa température de 1 K, à volume fixé.

#### I.3 - Cas du gaz parfait

Propriété : (Loi de Joule)

L'énergie interne molaire d'un GP ne dépend que de T et est proportionnelle à T.

$$U_m(T) \propto T \Rightarrow C_{V,m} = \frac{dU_m}{dT} = cte \quad \text{et} \quad \Delta U = C_V \Delta T$$

On introduit un coefficient  $\gamma$  (coefficient de Laplace) :

$$C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1} \Rightarrow \Delta U = C_V \Delta T = \frac{nR}{\gamma - 1} \Delta T$$

À connaître :

- GP monoatomique :  $C_V = \frac{3}{2} nR \Rightarrow \gamma = \frac{5}{3}$
- GP diatomique :  $C_V = \frac{5}{2} nR \Rightarrow \gamma = \frac{7}{5} = 1,4$

## I.4 - Cas du liquide idéal

Propriété :

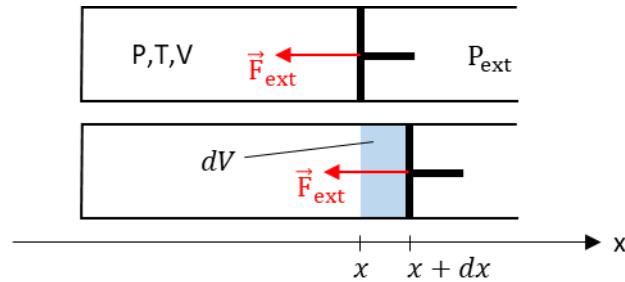
L'énergie interne molaire d'une PCII ne dépend que de T et est proportionnelle à T :

$$U_m(T) \propto T \Rightarrow \boxed{C_{V,m} = \frac{dU_m}{dT} = cte} \quad \text{et} \quad \boxed{\Delta U = C_V \Delta T}$$

## II - Travail des forces de pression

### II.1 - Expression

Soit un gaz enfermé dans un volume V. On note  $\vec{F}_{ext}$  la force de pression exercée par le gaz extérieur sur la paroi mobile.



Calculons le travail élémentaire de cette force de pression.

$$\delta W = \vec{F}_{ext} \cdot d\vec{OM} = (-P_{ext} S \vec{e}_x) \cdot (dx \vec{e}_x) = -P_{ext} S dx = -P_{ext} dV$$

avec  $dV$  le volume élémentaire dont a varié l'enceinte.

Définition :

Soit un système soumis à une force de pression. Le **travail des forces de pression** algébriquement reçu par le système entre un état initial de volume  $V_i$  et un état final de volume  $V_f$  par :

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

ATTENTION ! Le travail reçu par le système ne dépend que de la pression extérieure. La pression intérieure exerce une force interne au système, et donc ne transmet pas de travail au gaz.

Si  $V_f < V_i$ , alors  $W > 0$  et le système reçoit du travail de la part du milieu l'extérieur. Si  $V_f > V_i$  alors  $W < 0$  et le système fournit du travail au milieu extérieur.

### II.2 - Interprétation géométrique du travail

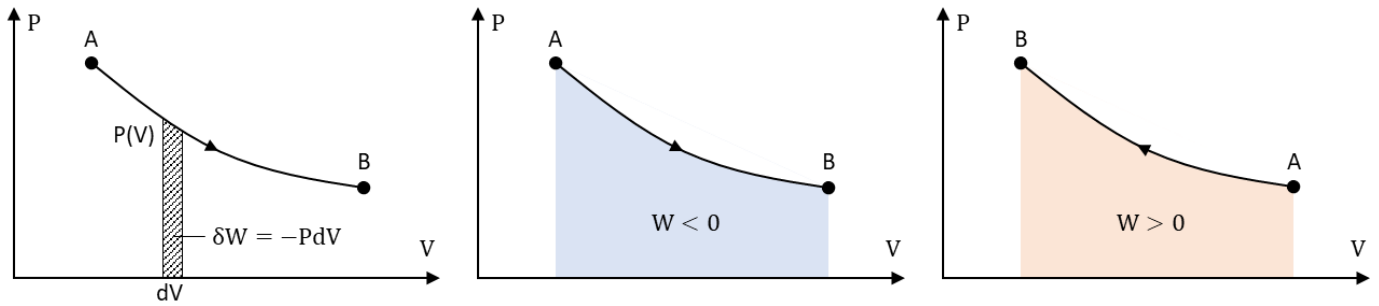
On considère une réaction qui n'est pas trop rapide. On a donc équilibre mécanique à tout instant de la transformation.

$$P_{ext} = P_{int} = P$$

Dans ce cas,

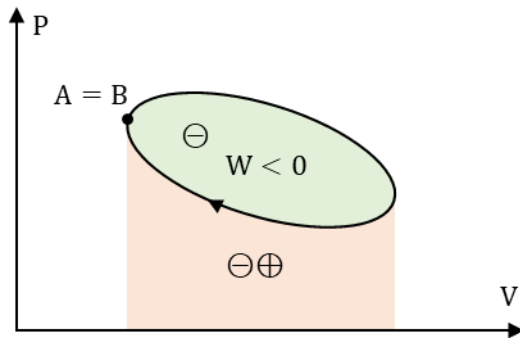
$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV = \pm \text{Aire sous la courbe } P(V)$$

Transformation dans un diagramme de Clapeyron :



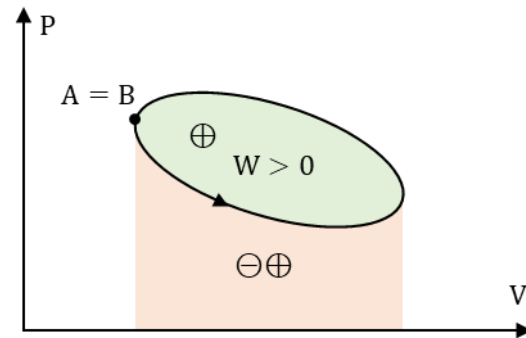
Le travail des forces de pression s'interprète graphiquement comme l'aire sous la courbe  $P(V)$  dans un diagramme de Clapeyron (au signe près).

Propriété : Dans le cas d'une transformation cyclique,  $W$  représente (au signe près) l'aire du cycle.



Cycle parcouru dans le sens horaire :  
 $W < 0$

Le système fournit du travail : c'est un **moteur**.



Cycle parcouru dans le sens trigonométrique :  
 $W > 0$

Le système reçoit du travail : c'est un **récepteur**.

### III - Transferts thermiques

#### III.1 - Chaleur

Lorsque l'on met en contact deux corps de températures différentes, le corps chaud va donner de l'énergie au corps froid, jusqu'à atteindre un équilibre thermique. On dit qu'il y a eu **transfert thermique**, ou **transfert de chaleur** entre les deux corps.

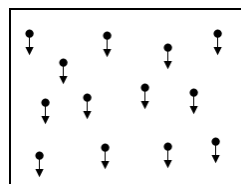
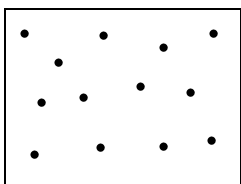
Définition : On appelle **chaleur**, notée  $Q$ , l'énergie échangée au cours d'un transfert thermique.

ATTENTION ! En physique, la chaleur = énergie thermique échangée  $\neq$  température.

Remarque : Comme le travail, la chaleur dépend du chemin suivi au cours de la transformation. Un échange infinitésimal chaleur se note donc  $\delta Q$ .

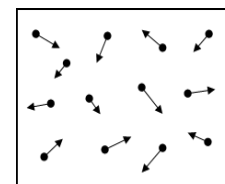
Propriété :

- Le travail le force est un transfert d'énergie **macroscopique** et **ordonné**.
- La chaleur est un transfert d'énergie **microscopique** et **désordonné** ( $\Rightarrow$  difficilement exploitable).



$$\vec{v}_{\text{tot}} \neq \vec{0}$$

Le corps chute : transfert d'énergie via le travail de la force de pesanteur.



$T_{\text{chaud}}$

$$\vec{v}_{\text{tot}} = \vec{0}$$

Le corps se réchauffe : transfert d'énergie via le transfert de chaleur du corps chaud vers le système.

### III.2 - Modes de transfert

Un transfert thermique peut se faire de 3 manières.

- Le **transfert de chaleur par conduction** est un échange d'énergie de proche en proche au sein d'un système sans déplacement macroscopique de matière.

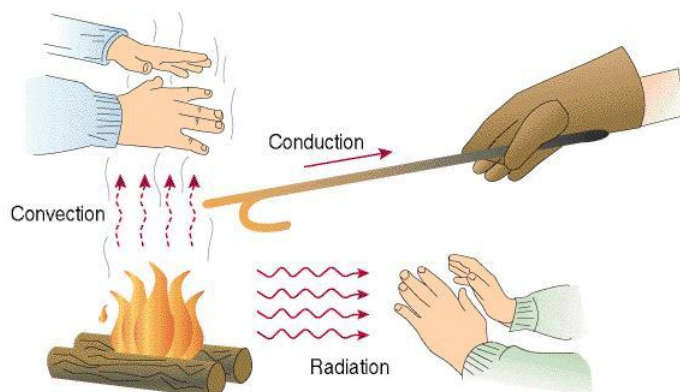
Exemple : Dans la tige métallique, le transfert par conduction est assez rapide, donc l'autre l'extrémité va rapidement se réchauffer. Dans un gant, le transfert par conduction est très lent : cela permet de toucher la tige sans se brûler.

- Le **transfert de chaleur par convection** est dû à un déplacement macroscopique de matière : de la matière chaude se déplace dans une zone où la matière est plus froide.

Exemple : l'air chaud, moins dense que l'air froid, s'élève au-dessus du feu.

- Le **transfert de chaleur se fait par rayonnement électromagnétique**. Tout corps émet un rayonnement thermique (courbe en cloche) où  $I_{max}$  et  $\lambda_{max}$  dépend de la température du corps. C'est le seul mode de transfert pouvant se propager dans le vide.

Exemple : rayonnement EM du feu ou du soleil.



### III.3 - Thermostat

Définition : Un **thermostat** est un système de température constante.

Lorsqu'un système est en contact avec un thermostat, il échange de la chaleur avec ce dernier, mais sans changer la température du thermostat, donc sans changer l'énergie interne du thermostat.

Conclusion : un thermostat est un système « très grand » devant les autres systèmes.

Exemple : lorsque l'atmosphère refroidit une tasse de café, l'énergie interne de l'atmosphère ne varie quasiment pas. L'atmosphère est le thermostat.

## IV - Transformations entre deux états d'équilibres

### IV.1 - Premier principe

Le premier principe est une généralisation de la conservation de l'énergie, en prenant en plus en compte l'énergie interne du système.

Enoncé :

Il existe une fonction  $U$ , appelée énergie interne, qui est une fonction d'état extensive et additive. La variation totale d'énergie d'un **système fermé** au cours d'une transformation est égale à la somme des travaux des forces extérieures non conservatrices et des transferts thermiques **algébriquement reçus** par le système.

$$\Delta E = \Delta \mathcal{E}_m^{macro} + \Delta U = W_{ext,nc} + Q$$

et

$$dE = d\mathcal{E}_m^{macro} + dU = \delta W_{ext,nc} + \delta Q$$

## Vocabulaire :

- Une **fonction d'état** est une fonction qui ne dépend que de l'état du système, et non pas du chemin suivi. Exemple : l'énergie potentielle est une fonction d'état.
- **Fonction extensive** :  $U = n \cdot U_m$
- **Fonction additive** :  $U_{\{1+2\}} = U_{\{1\}} + U_{\{2\}}$
- **Algébriquement reçu** signifie « reçu » si la grandeur est positive et « cédé » si la grandeur est négative.

## Remarque :

En mécanique, on a vu que :  $\Delta \mathcal{E}_m^{macro} = W_{ext,nc}$

Ce résultat est faux dans l'absolu ! On a :  $\Delta \mathcal{E}_m^{macro} + \Delta U = W_{ext,nc} + Q$

⚠ Mais pour une transformation quelconque, on n'a pas :  $\Delta \mathcal{E}_m^{macro} = W_{ext,nc}$  et  $\Delta U = Q$  !

## IV.2 - Écriture courante du premier principe

Souvent,

- le système est macroscopiquement au repos. Dans ce cas :  $d\mathcal{E}_m^{macro} = 0$
- le seul travail à considérer est celui des forces de pression :  $\delta W_{fp} = -P_{ext}dV$

Conclusion : le premier principe s'écrira donc souvent de la manière suivante :

$$\boxed{\Delta U = W_{fp} + Q} \quad \text{et} \quad \boxed{dU = -P_{ext}dV + \delta Q}$$

## Remarques :

Exemple d'autres termes que l'on peut rencontrer.

- Puissance dissipée par effet Joule :  $\boxed{\mathcal{P}_{Joule} = RI^2} \Rightarrow \delta Q_{Joule} = RI^2 dt$
- Puissance des forces de frottement fluide :  $\mathcal{P}_{frot} = -\alpha \vec{v} \cdot \vec{v} = -\alpha v^2 \Rightarrow \delta W_{frot} = -\alpha v^2 dt$
- Puissance dissipée par le métabolisme humain :  $\boxed{\mathcal{P}_{métabolisme} \sim 100 \text{ W}} \Rightarrow \delta Q_{métab} = \mathcal{P}_{métab} dt$

Dans le cours, tous ces termes seront appelés « **puissances utiles** ». S'il faut prendre en compte une puissance utile, le premier principe devient :

$$\boxed{\Delta U = - \int P_{ext}dV + Q + \int P_u dt} \quad \text{et} \quad \boxed{dU = -P_{ext}dV + \delta Q + P_u dt}$$

## IV.3 - Nature des transformations

Au cours d'une transformation, le milieu extérieur peut imposer certaines contraintes sur le système.

Soit un système de pression  $P$ , de volume  $V$  et de température  $T$ . Il est en contact avec un milieu extérieur de pression  $P_{ext}$  et de température  $T_{ext}$ .

Définitions : Une transformation est dite :

- **Isochore** lorsque le volume du système est constant  $V = cte$ .
- **Monotherme** lorsque la température du milieu extérieur est constante  $T_{ext} = cte$ .
- **Isotherme** lorsque la température du système est constante  $T = cte = T_{ext}$ . Donc isotherme = monotherme + équilibre thermique à tout instant de la transformation.
- **Monobare** lorsque la pression du milieu extérieur est constante  $P_{ext} = cte$ .
- **Isobare** lorsque la pression du système est constante  $P = cte = P_{ext}$ . Donc isobare = monobare + équilibre mécanique à tout instant de la transformation.
- **Adiabatique** lorsqu'il n'y a pas d'échange de chaleur :  $\boxed{Q = 0}$

Remarque : pour obtenir une transformation adiabatique il faut, au choix :

- des parois adiabatiques ;
- une transformation rapide (car les échanges de chaleur sont lents).

## V - Applications (TD ex n°1 à 5)

---

V.1 - Compressions un gaz parfait

V.2 - Détente de Joule-Gay-Lussac

V.3 - Échauffement par effet Joule

V.4 - Mélange brutal de deux gaz parfaits

V.5 - Mélange lent de deux gaz parfaits