

Thermodynamique 3 : Le Premier Principe de la Thermodynamique

École Centrale Pékin

2019-2020

Année 3

Table des matières

1	Introduction : Équivalence entre Travail et Chaleur	2
2	Le Premier Principe de la Thermodynamique	2
2.1	Énergie totale d'un système Thermodynamique	2
2.2	Construction du Premier Principe	3
2.3	Précautions d'emploi	6
3	Transferts d'Énergies	8
3.1	Le travail W	8
3.2	La Chaleur Q	10
3.3	Diagrammes et Cycles	11
4	Quelques exemples d'utilisation	12
4.1	Calorimétrie	12
4.2	Détente de Joule et Gay-Lussac	14
4.3	Détente de Joule-Thomson	15
4.4	Loi de Laplace pour les gaz parfaits	16

1 Introduction : Équivalence entre Travail et Chaleur

Le premier principe de la thermodynamique est le principe de conservation de l'énergie. Seulement comme elle ne fait pas intervenir des énergies dont on avait l'habitude au XIX^e siècle, ce principe a mis beaucoup de temps avant d'être "approuvé" par la communauté scientifique de l'époque.

La conservation de l'énergie est une idée qui elle-même a mis beaucoup de temps à apparaître en Physique. Le physicien Lagrange a démontré en 1788 que la quantité $\frac{1}{2}mv^2 + mgz$ était constante pour une masse en chute libre. Thomas Young a introduit pour la première fois le mot "énergie" en 1807. Ce mot vient du Grec et renvoie à l'idée d'un travail mécanique, c'est à dire une force \times un déplacement.

La difficulté conceptuelle du premier principe vient de là. La température d'un objet est liée à une énergie : l'énergie d'agitation microscopique. Or, au début du XIX^e siècle, l'énergie n'était alors associée qu'à des forces et des mouvements macroscopiques. Bien sûr à l'époque la notion de particules et d'agitation thermique n'existait pas.

■ Joule montra l'équivalence entre le travail et les transferts thermiques avec l'expérience suivante :

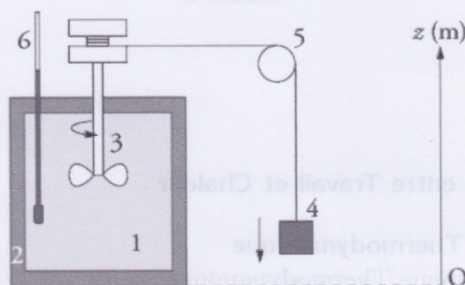


FIGURE 1 – Principe de l'expérience de Joule, réalisée en 1845.

Dans l'expérience, une masse M , accroché à un câble, chute d'une hauteur h . Le travail correspondant est alors $W = Mgh$. Le câble entraîne la rotation de pales qui remuent l'eau. Joule calcule alors l'augmentation de la température de l'eau ΔT . Il connaît alors la quantité de chaleur notée Q transmise à l'eau pour augmenter sa température d'une certaine valeur ΔT .

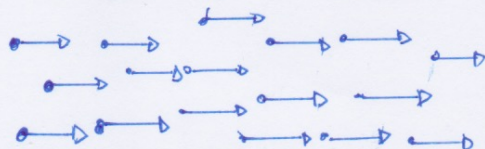
Cette expérience a permis de montrer ce qu'on appelle "l'équivalence travail-chaleur" car elle permet de montrer que la chaleur et le travail sont le même type de grandeur : une énergie. Toutes les deux s'expriment en Joule.

2 Le Premier Principe de la Thermodynamique

2.1 Énergie totale d'un système Thermodynamique

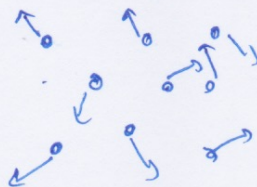
Un système thermodynamique peut avoir quatre formes d'énergies :

- Une énergie cinétique macroscopique : E_c .



Mouvement d'ensemble

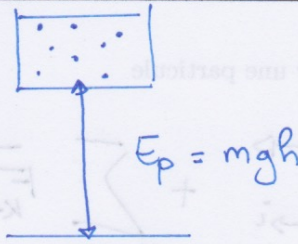
- Une énergie cinétique microscopique : e_c .



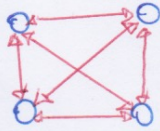
Mouvement désordonné

(Mouvement des particules dans le référentiel du centre de masse du système).

- Une énergie potentielle macroscopique : E_p .



- Une énergie potentielle microscopique : e_p .



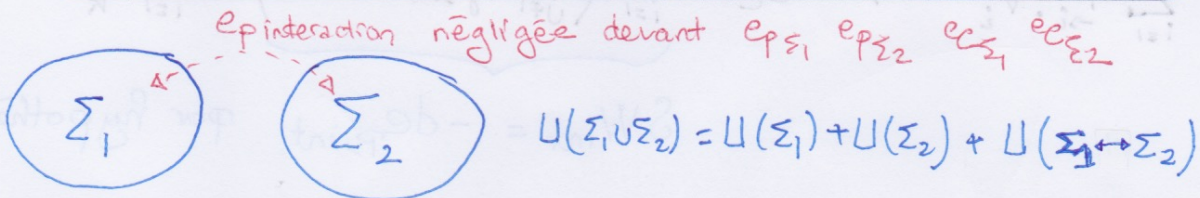
Interactions entre particules
(principalement électrostatiques, interaction forte ...)

Rappel de la définition de l'énergie interne :

- L'énergie interne U est la somme des énergies cinétiques microscopiques et potentielles microscopiques :

$$U = e_p + e_c$$

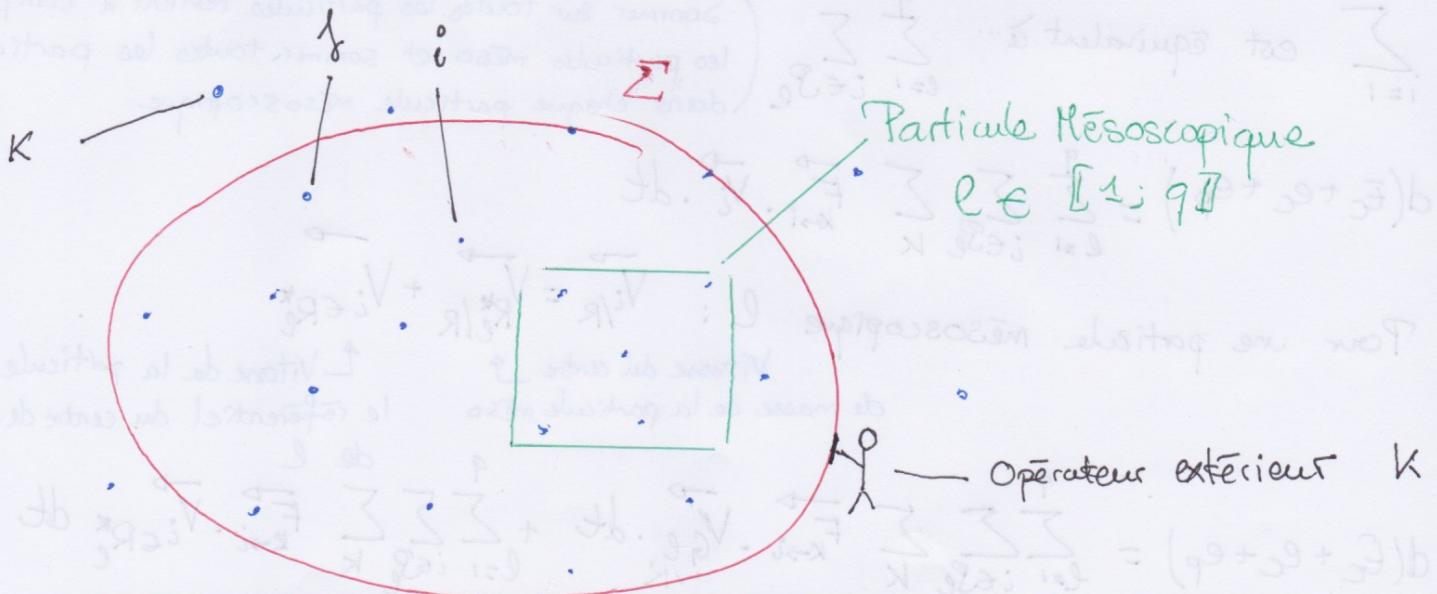
- L'énergie interne est supposée être une fonction extensive : $U(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = U(\Sigma_1) + U(\Sigma_2)$



2.2 Construction du Premier Principe

Considérons un système macroscopique fermé possédant N constituants. Pour les besoins de la démonstration, nous allons découper notre système macroscopique en q particules mésoscopiques. (On considère que le nombre de particules dans chaque système mésoscopique est suffisant pour appliquer la thermodynamique sur ces particules mésoscopiques.)

- ◇ Les constituants du système sont repérés par des indices i ou j allant de 1 à N .
- ◇ Les constituants en dehors du système sont repérés par des indices k .
- ◇ Le système est découpé en q particules mésoscopiques, indicées par l .
- ◇ Les particules appartenant à la particule mésoscopique l seront notées $i \in \mathcal{P}_l$.



1^{ère} étape : PFD sur une particule

$$\vec{F}_{\rightarrow i} = \underbrace{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \vec{F}_{j \rightarrow i}}_{\text{Forces internes du système } \Sigma} + \underbrace{\sum_{\text{extérieur à } \Sigma} \vec{F}_{k \rightarrow i}}_{\text{Forces extérieures}}$$

Forces internes du système Σ

Forces extérieures

2^{ème} étape : Théorème de l'énergie cinétique sur Σ fermé, dans le référentiel fixe

E_c : Énergie totale de Σ

$$\frac{dE_c}{dt} = \sum_{i=1}^N \vec{F}_{\rightarrow i} \cdot \vec{V}_i \Rightarrow dE_c = \sum_{i=1}^N \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \vec{F}_{j \rightarrow i} \cdot \vec{V}_i \cdot dt \right) + \sum_{i=1}^N \sum_k \vec{F}_{k \rightarrow i} \cdot \vec{V}_i \cdot dt$$

$SW_{int} = -de_{p,int}$ par hypothèse

3^{ème} étape : Énergie macroscopique et énergie interne

On sépare $dE_c = dE_{c,macro} + de_{c,micro}$

$$E_c : d(E_c + e_c) = -de_{p,int} + \sum_{i=1}^N \sum_k \vec{F}_{k \rightarrow i} \cdot \vec{V}_i \cdot dt$$

$$d(E_c + e_c + e_{p,int}) = \sum_i \sum_k \vec{F}_{k \rightarrow i}^{ext} \cdot \vec{V}_i \cdot dt$$

4^{ème} étape : Séparation des travaux microscopiques et macroscopiques

$\sum_{i=1}^N$ est équivalent à $\sum_{l=1}^q \sum_{i \in \mathcal{P}_l}$ (Sommer sur toutes les particules revient à sommer les particules méso et sommer toutes les particules dans chaque particule mésoscopique)

$$(E_c + e_c + e_p) = \sum_{l=1}^q \sum_{i \in \mathcal{P}_l} \sum_k \vec{F}_{k \rightarrow i} \cdot \vec{V}_i \cdot dt$$

Pour une particule mésoscopique l : $\vec{V}_{i/R} = \vec{V}_{R_l^*/R} + \vec{V}_{i \in R_l^*}$
 Vitesse du centre de masse de la particule méso \uparrow \uparrow Vitesse de la particule dans le référentiel du centre de masse de l

$$(E_c + e_c + e_p) = \sum_{l=1}^q \sum_{i \in \mathcal{P}_l} \sum_k \vec{F}_{k \rightarrow i} \cdot \vec{V}_{R_l^*/R} \cdot dt + \sum_{l=1}^q \sum_{i \in \mathcal{P}_l} \sum_k \vec{F}_{k \rightarrow i} \cdot \vec{V}_{i \in R_l^*} \cdot dt$$

5^{ème} étape : Définition de δW et δQ .

$$\delta W = \sum_l \sum_i \sum_k \vec{F}_{k \rightarrow i} \cdot \vec{V}_{k \in R} dt$$

Actions de l'extérieur sur le centre de gravité des particules mésoscopique
 \Rightarrow visible à l'œil nu. Mouvement ordonné

$$\delta Q = \sum_l \sum_i \sum_k \vec{F}_{k \rightarrow i} \cdot \vec{V}_{i \in R} dt$$

\equiv Action de l'extérieur mais non ordonné
 \rightarrow Mouvement d'agitation thermique

Les deux formes d'énergies sont fondamentalement différentes :

2.2.1 Énoncé général

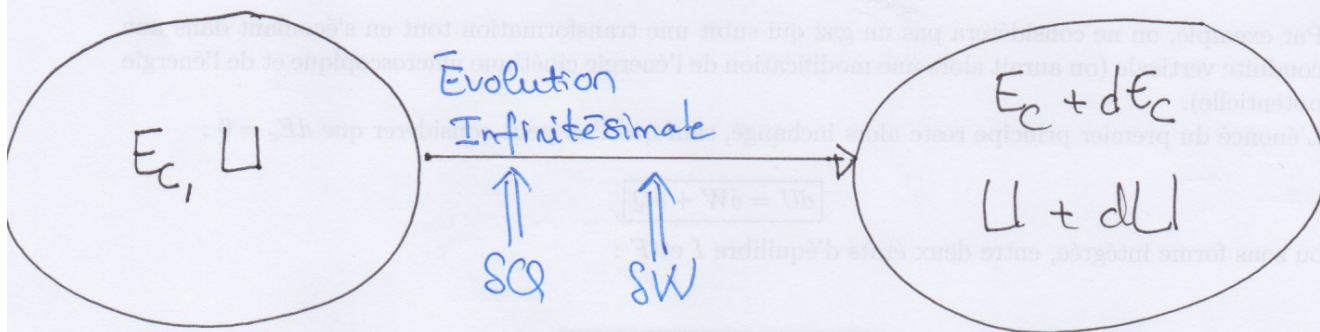
Premier principe de la Thermodynamique (transformation infinitésimale)

À tout système thermodynamique fermé, on peut associer une grandeur, notée U , appelée énergie interne, qui possède les propriétés suivantes :

- U est une fonction d'état.
- U est (approximativement) extensive.
- La variation de U au cours d'une transformation infinitésimale se met sous la forme :

$$dU + dE_c = \delta W + \delta Q$$

δW et δQ représentent les quantités de travail et de chaleur reçues par le système de la part de l'extérieur pendant l'évolution.



Précisons tout de suite un deuxième énoncé dans le cas d'une transformation quelconque d'un état d'équilibre I vers un autre état d'équilibre F .

Premier principe de la Thermodynamique (forme intégrée)

À tout système thermodynamique fermé, on peut associer une grandeur, notée U , appelée énergie interne, qui possède les propriétés suivantes :

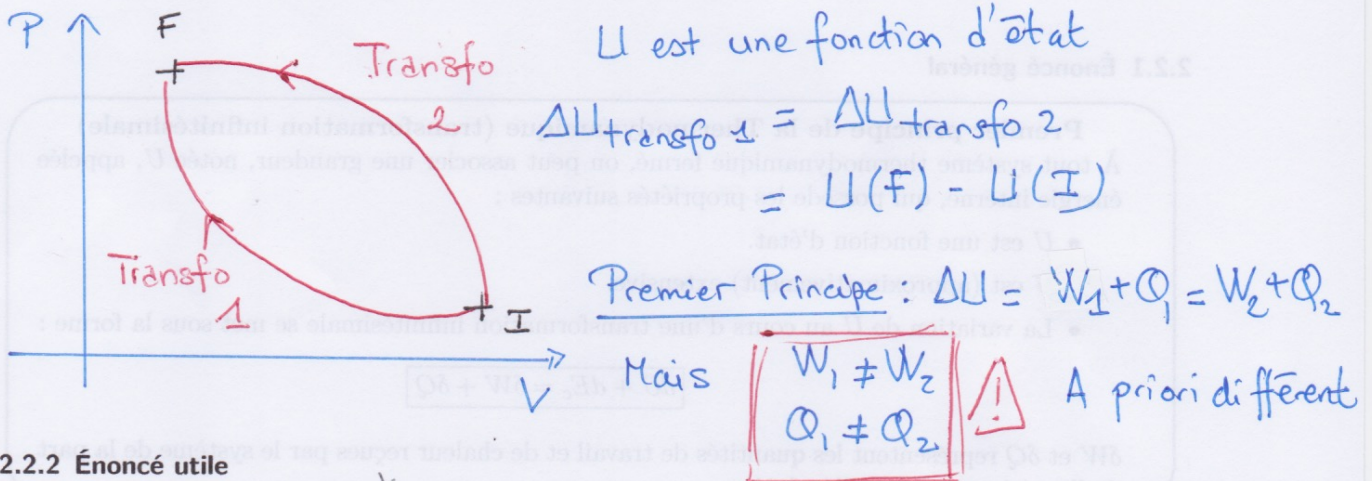
- U est une fonction d'état.
- U est (approximativement) extensive.
- La variation de U au cours d'une transformation d'un état d'équilibre I vers un autre état d'équilibre F se met sous la forme :

$$\Delta_{I \rightarrow F} U + \Delta_{I \rightarrow F} E_c = W_{I \rightarrow F} + Q_{I \rightarrow F}$$

$W_{I \rightarrow F}$ et $Q_{I \rightarrow F}$ représentent les quantités de travail et de chaleur reçues par le système pendant l'évolution de I vers F .

⚠ Attention

Le travail et la chaleur échangés ne sont pas des fonctions d'états! On ne peut pas écrire que $\Delta W(P, V, T)$ ou $\Delta Q(P, V, T)$! Ces fonctions dépendent du chemin suivi pour aller d'une transformation à une autre. C'est pourquoi on fait bien la différence en notant $\Delta_{I \rightarrow F} X$ pour les fonctions d'états et $X_{I \rightarrow F}$ pour les grandeurs qui ne sont pas des fonctions d'état



2.2.2 Énoncé utile

Dans ce cours, on se placera ^{souvent} dans le cas où les variations d'énergies cinétiques macroscopiques sont négligeables.

Par exemple, on ne considérera pas ^{souvent} un gaz qui subit une transformation tout en s'écoulant dans une conduite verticale (on aurait alors une modification de l'énergie cinétique macroscopique et de l'énergie potentielle).

L'énoncé du premier principe reste alors inchangé, sauf que l'on peut considérer que $dE_c = 0$:

$$dU = \delta W + \delta Q$$

ou sous forme intégrée, entre deux états d'équilibre I et F :

$$\Delta_{I \rightarrow F} U = W_{I \rightarrow F} + Q_{I \rightarrow F}$$

2.3 Précautions d'emploi

■ Choix du système et du référentiel :

Comme pour les théorèmes de mécanique, le premier principe s'applique à un système donné. On doit donc bien définir quel système on étudie et dans quel référentiel on se place (puisque l'énergie cinétique macroscopique dépend du référentiel dans lequel on se place).

■ Système Fermé :

Pour appliquer le premier principe, il faut choisir un **système fermé**, donc qui n'échange pas de matière avec l'extérieur. Cela est nécessaire lors de l'application du théorème de l'énergie cinétique qui nous a permis de construire le premier principe.

■ Postulat de l'existence de U :

Pour écrire $U = e_c + e_p$, nous avons postulé que les interactions internes dériveraient d'une énergie potentielle. C'est un postulat, ce qui fait entre autre que le premier principe est un principe et non un théorème.

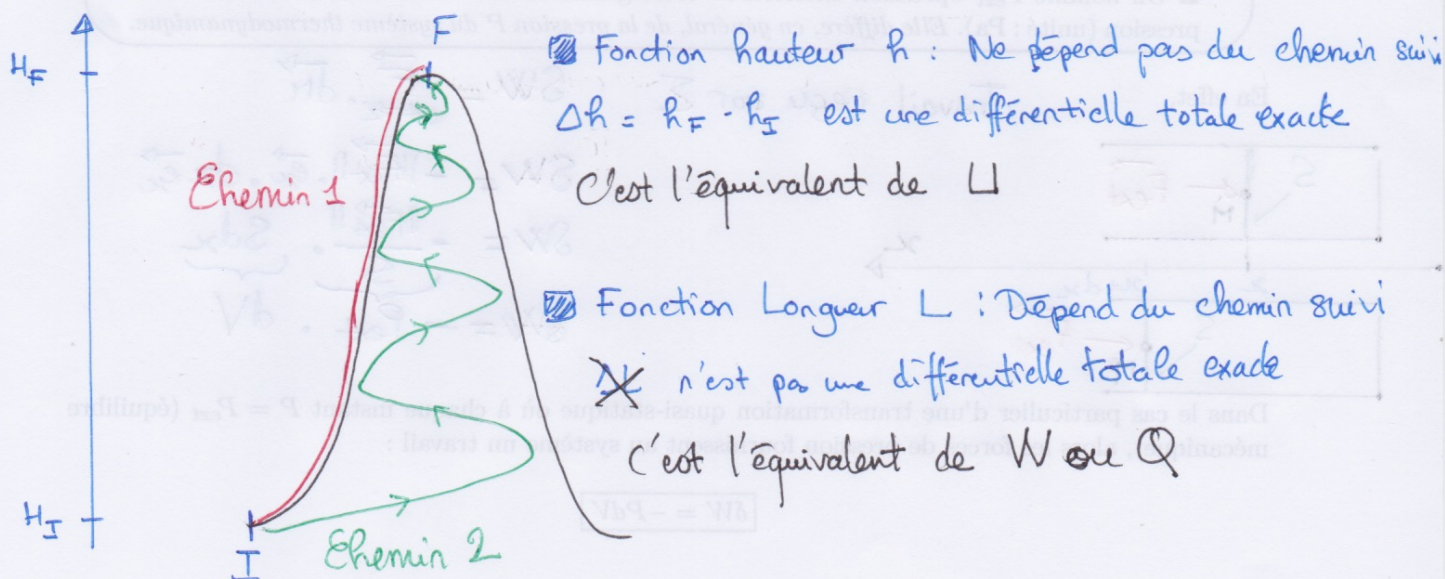
■ U est une fonction d'état :

U est par définition la somme des énergies microscopiques du système. Même à l'équilibre, cette somme ne s'exprime pas forcément simplement en fonction des variables d'états, à cause de l'énergie potentielle d'interaction, qui peut être très complexe. C'est donc bien un postulat que de considérer que l'énergie interne est une fonction d'état.

■ Notation d et δ :

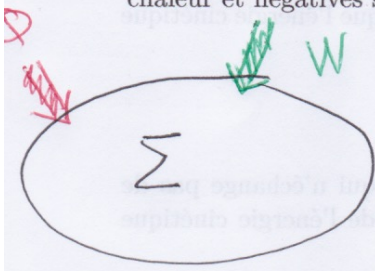
Les fonctions U et E_c sont des fonctions d'états, elles ne dépendent que de l'état du système. C'est pourquoi pour une transformation infinitésimale, U et E_c sont défini à chaque instant t . On peut donc calculer la différentielle $dU = U(t + dt) - U(t)$.

En revanche le travail W et la chaleur Q dépendent de la façon dont le système passe d'un état d'équilibre à un autre. Il n'existe pas de fonction chaleur $t \rightarrow W(t)$ ou de fonction travail $t \rightarrow Q(t)$. C'est pourquoi on ne peut pas utiliser la notation d . Pour signifier que ces grandeurs sont infinitésimales mais dépendent du chemin suivi, on utilise la notation δ .



■ Convention d'orientation :

D'après la construction du premier principe, les grandeurs W et Q sont des quantités d'énergies reçues par le système. Par convention, elles sont comptées positives si le système reçoit du travail et de la chaleur et négatives si le système cède du travail et de la chaleur.



- Si: $W > 0$ le système reçoit du travail
- $W < 0$ le système fournit du travail
- Si: $Q > 0$ le système reçoit de la chaleur
- $Q < 0$ le système fournit de la chaleur

les flèches restent orientées dans le même sens.

3 Transferts d'Énergies

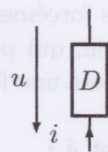
On vient de voir que W et Q dépendent du chemin suivi. Comment les calculer alors dans une situation concrète, lorsqu'on fait subir une transformation connue à un système ?

3.1 Le travail W

3.1.1 Le travail reçu par les dipôles électrocinétiques

Le travail élémentaire δW reçu entre les dates t et $t+dt$ par un dipôle en convention récepteur, parcouru par un courant d'intensité $i(t)$ et soumis à la tension $u(t)$ est :

$$\delta W = u(t)i(t)dt$$



3.1.2 Le travail des actions mécaniques sur une paroi déformable

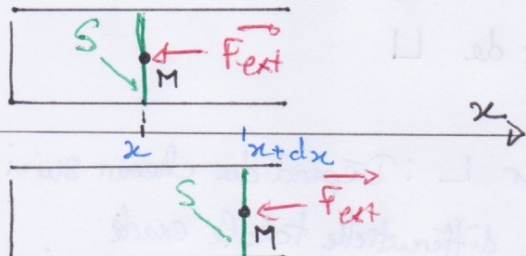
■ Supposons une force extérieure qui déforme le système thermodynamique. On modélise cette déformation par un déplacement dx d'une surface d'aire S de la frontière du système thermodynamique due à une force \vec{F}_{ext} orthogonale à la frontière. le système reçoit le travail infinitésimal :

$$\delta W = -P_{ext}dV \text{ où } P_{ext} = \frac{\|\vec{F}_{ext}\|}{S} \text{ et } dV = Sdx$$

■ On nomme P_{ext} «pression extérieure» cette grandeur dont la dimension est celle d'une pression (unité : Pa). Elle diffère, en général, de la pression P du système thermodynamique.

En effet,

Travail reçu par Σ : $\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{M}$



$$\delta W = -\|\vec{F}_{ext}\| \cdot \vec{e}_x \cdot dx \vec{e}_x$$

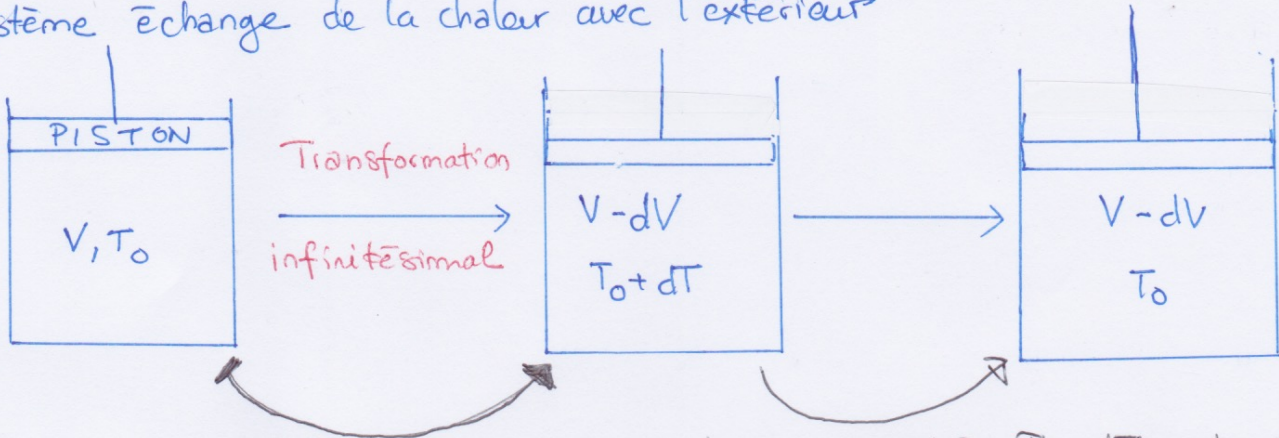
$$\delta W = -\frac{\|\vec{F}_{ext}\|}{S} \cdot S dx$$

$$\delta W = -P_{ext} \cdot dV$$

Dans le cas particulier d'une transformation quasi-statique où à chaque instant $P = P_{ext}$ (équilibre mécanique), alors les forces de pression fournissent au système un travail :

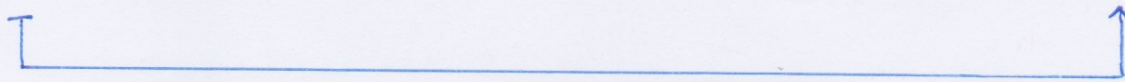
$$\delta W = -PdV$$

3] La transformation doit être suffisamment lente pour que le système échange de la chaleur avec l'extérieur

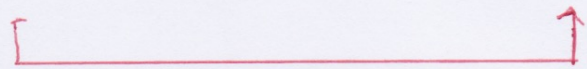


- On appuie sur le système.
- On diminue son volume
- On augmente sa température

le système est à $T_0 + dT$ entouré par l'air extérieur à T_0
 → il se refroidit jusqu'à T_0



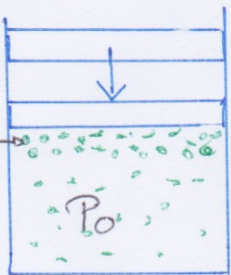
St_1 : temps caractéristique de l'évolution quasi statique



St_2 : temps caractéristique de diffusion de la température

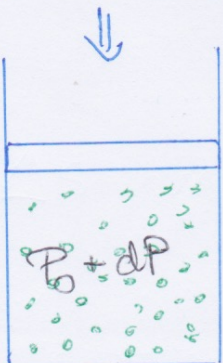
On peut considérer que $T \simeq T_0$ durant toute l'évolution si $St_1 \gg St_2$

4] Quand on appuie sur le piston: Surpression locale



Surpression ⇒ "Onde de pression" qui va se déplacer à la vitesse c_{son} et s'atténuer.

Quand l'onde s'est atténuée, la surpression a été répartie partout dans le système



On peut considérer que P est uniforme si

$St_1 \gg St_3$: temps caractéristique de l'atténuation de l'onde.

Interprétation du signe - : On suppose une transformation où : ① $\delta Q = 0$

Premier Principe: $dU = \delta W + \delta Q = \delta W = -PdV$

② $\Sigma = \text{Gaz Parfait}$

③ Quasi-Statique

Or on a un gaz parfait, donc $dU = C_V dT$

Volume de Σ diminue $\Rightarrow \delta W > 0 \Rightarrow dU > 0 \Rightarrow dT > 0$

On comprime le gaz
il se réchauffe (logique) 王里

Dans la plupart des cas, le travail des actions extérieures se résumera à l'action des forces de pression exercées sur le système. On utilisera alors la plupart du temps $\delta W = -P_{ext}dV$ ou $\delta W = -PdV$ si la transformation est quasi-statique.

Exercice : On considère un récipient de gaz parfait, de volume V , à la pression P et placé dans l'atmosphère extérieur¹ à la température T_0 . Un opérateur applique au système une transformation quasi-statique qui fait passer le volume de V à $V/2$.

1. Calculer le travail reçu par le système pendant cette transformation.
2. Quelle est la température finale du système? Les deux résultats sont-ils contradictoires?
3. Sous quelle hypothèse peut-on considérer que la température du système reste égale à T_0 durant toute la transformation?
4. Sous quelle hypothèse peut-on considérer que la pression du système est homogène durant toute la transformation?

1] Transformation Quasi-Statique donc $P \approx P_{ext}$ pendant l'évolution

On ne considère que les forces de pression $\Rightarrow \delta W = -PdV$

Gaz Parfait : $PV = nRT$

Placé dans l'atmosphère extérieur (= Thermostat) donc $T = T_0$ pendant la transformation

Travail total
$$W_{I \rightarrow F} = - \int_V^{V/2} PdV = - \int_V^{V/2} \frac{nRT_0}{V} dV = -nRT_0 \ln\left(\frac{V/2}{V}\right) = nRT_0 \ln(2) > 0$$

$W_{I \rightarrow F} > 0$: le système reçoit du travail de l'extérieur

2] $T = T_0$. Pourtant comme $W > 0$, on fournit de l'énergie au système donc sa température devrait augmenter... Or pour un Gaz Parfait $U = f(T)$

Mais ici $Q_{I \rightarrow F} \neq 0$ donc ici $\Delta U = U(F) - U(I) = 0$

donc le premier principe donne $\Delta U = 0 = W_{I \rightarrow F} + Q_{I \rightarrow F}$ donc $Q_{I \rightarrow F} = -W_{I \rightarrow F}$

1. Il s'agit d'un thermostat, nous allons définir cette notion dans quelques pages. le système donne de la chaleur à l'extérieur

3.2 La Chaleur Q

Nous venons de trouver une expression simple pour le calcul de δW . Peut-on faire pareil pour δQ ? Pas vraiment, car les échanges de chaleur à l'échelle microscopique sont plus complexes que le travail...

Il existe trois modes de transfert thermique :

1. la conduction ou diffusion

Le phénomène de conduction de la chaleur résulte du déplacement de proche en proche des particules d'un milieu matériel sans déplacement de matière. Si on chauffe une barre en métal à une extrémité, au bout d'un certain temps, la température de la barre à l'autre extrémité s'élèvera également.

Ce mode de transfert thermique vient du phénomène de diffusion. Un chapitre entier du cours de Thermodynamique sera consacré à la diffusion.

2. la convection concerne les fluides

La convection correspond à des **transports macroscopiques de la matière**. Par exemple, dans un fluide, les différences de température dans un milieu entraînent des mouvements convectifs (cf. figure 2). Autre exemple, l'air chaud au voisinage d'un radiateur d'une pièce, plus léger, s'élève et est remplacé par de l'air froid provoquant un mouvement de convection.

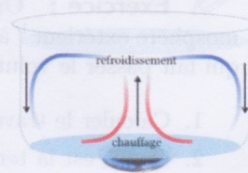


FIGURE 2 – Convection dans une casserole

3. le rayonnement thermique

Tout objet émet des ondes électromagnétiques qui transportent de l'énergie. Nous faisons cette expérience au quotidien : s'il fait plus chaud le jour que la nuit, c'est parce que le soleil chauffe la surface terrestre avec son rayonnement (visible ou non). Contrairement à la conduction et à la convection qui nécessitent un milieu matériel, **le rayonnement est un transport d'énergie par ondes électromagnétiques, il ne nécessite donc aucun support**. Une application de ce phénomène est l'imagerie thermique : on peut connaître précisément la température de certains objets à distance.



FIGURE 3 – Rayonnement thermique émis à l'extérieur d'une maison.

3.2.1 Vocabulaire lié aux échanges de chaleur

- Parois Calorifugé

Parois qui empêchent les échanges de chaleur.

Elles bloquent les 3 types de transferts thermiques

- Parois Diathermanes ou diathermales

Parois qui permettent les échanges de chaleur

⚠ Si on ne précise rien, il faut supposer que les échanges thermiques sont possibles

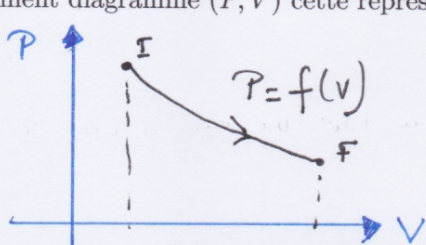
- Transformation/Évolution Adiabatique

Évolution pendant laquelle $Q = 0$

⚠ L'évolution peut être adiabatique sans que les parois soient calorifugées (par exemple si la transformation est très rapide)

3.3 Diagrammes et Cycles

Nous avons déjà vu que lorsque la transformation est **quasi-statique**, à chaque instant de l'évolution, on peut placer les points représentatifs des états d'équilibres (infiniment proches les uns des autres) dans un diagramme avec P en ordonnée et V en abscisse. On nomme *diagramme de Watt* ou simplement *diagramme* (P, V) cette représentation.



$$W_{I \rightarrow F} = \int_I^F -PdV = - \int_I^F y(x) dx$$

Intégrale \equiv Aire sous la courbe

Notons A l'aire sous la courbe $V \rightarrow P(V)$ au cours de l'évolution.

On constate dans le cas de la figure 4 que $A = \int_{V_I}^{V_F} PdV$ de sorte que $W = \int_{V_I}^{V_F} -PdV = -A$.

Au contraire dans le cas de la figure 5, $A = \int_{V_F}^{V_I} PdV$ de sorte que $W = \int_{V_I}^{V_F} -PdV = A$.

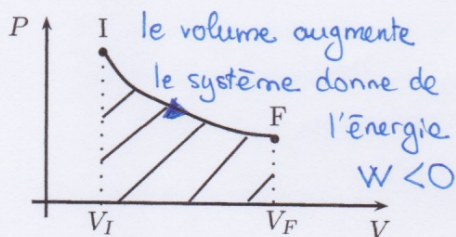


FIGURE 4 - Le travail fourni au système Σ vaut $W = -A$

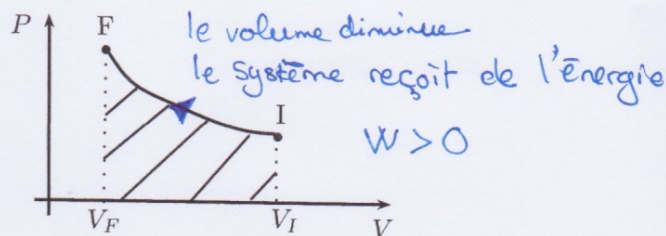


FIGURE 5 - Le travail fourni au système Σ vaut $W = A$

On voit alors que suivant le sens de l'évolution entre deux états d'équilibres, le système thermodynamique Σ donne ($W < 0$, Fig. 4) ou reçoit ($W > 0$, Fig. 5).

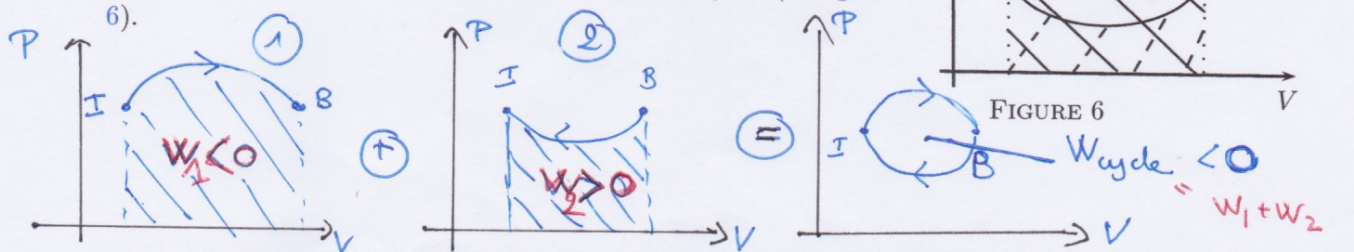
Le diagramme de Watt est alors très utile car il permet de visualiser rapidement le travail fourni au système. (Ce qui ne serait pas le cas dans d'autres représentations.)

□ Cas du cycle

Lorsque l'état initial I et l'état final F sont confondus, on dit que le système thermodynamique a réalisé un cycle.

La notion de cycle est très utile car pour l'application des systèmes thermodynamiques aux machines thermiques (moteurs, pompes à chaleurs, etc) nous allons très souvent faire subir un cycle au système Σ .

Graphiquement, on peut évaluer le travail W reçu par le système : si le cycle est décrit dans le sens des aiguilles d'une montre : $W_{I \rightarrow I} = W_{I \rightarrow B} + W_{B \rightarrow I} = -A_1 + A_2 = -Aire \text{ du cycle}$. (cf. figure 6).



■ Lorsque le cycle est décrit dans le sens des aiguilles d'une montre alors

$$W = -\text{Aire du cycle}$$

On dit que le cycle est *moteur*, le système fournit de l'énergie à l'extérieur.

■ Lorsque le cycle est décrit dans le sens inverse des aiguilles d'une montre alors

$$W = \text{Aire du cycle}$$

On dit que le cycle est *récepteur*, le système reçoit de l'énergie de l'extérieur.

⚠ **Attention** Il faut toujours être dans l'hypothèse d'une transformation quasi-statique !

4 Quelques exemples d'utilisation

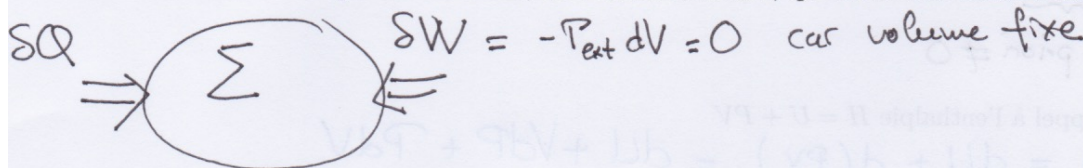
4.1 Calorimétrie

La calorimétrie est la science de la mesure des transferts de chaleur. En chimie par exemple, on veut savoir quelle quantité de chaleur est générée pour une quantité de réactifs donnée.

Comme nous avons trois variables reliées par une seule équation d'état, nous étudierons souvent l'évolution de systèmes physiques en fixant une grandeur. Très souvent ce sera la pression ou le volume.

4.1.1 Calorimétrie à volume constant

Considérons un système Σ fermé, de volume constant, qui subit une transformation.



En écrivant U comme une fonction de T et V , sa différentielle s'écrit alors :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

À volume constant, on peut simplifier cette expression et faire intervenir la capacité thermique C_V :

$$dU = C_V dT \quad \left[\begin{array}{l} \text{NB: Pour un gaz parfait } U = U(T) \\ \text{donc } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ donc on a toujours } \end{array} \right]$$

Appliquons maintenant le premier principe de la thermodynamique au système Σ :

$$dU + dE_c = \delta W + \delta Q$$

Si le système est macroscopiquement au repos, $E_c = 0$. Le volume du système étant constant, $\delta W = -P_{ext}dV = 0$. Le premier principe se simplifie alors en

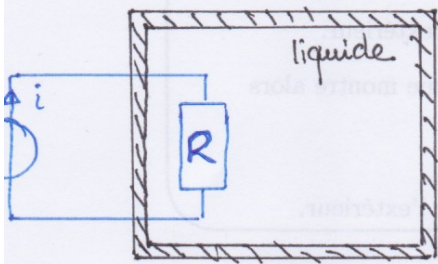
$$dU = C_V dT = \delta Q$$

On retrouve ici l'intérêt des capacités thermiques : Quantifier la quantité d'énergie nécessaire pour augmenter la température d'un système. Pour une grande capacité thermique, il faut beaucoup d'énergie pour augmenter la température d'un système.

Exemple de mesure d'une capacité thermique d'un solide

Dans cet exemple, on mesure une capacité thermique en en connaissant une autre. Comment faire quand on n'a pas de capacité thermique de référence?

Exemple de mesure de la capacité thermique d'un liquide ou d'un gaz



💡 On apporte une quantité de chaleur connue

- Mon raisonnement :
- ① Premier principe sur $\Sigma_{tot} \Rightarrow \Delta U_{\Sigma_{tot}} = 0$
 - ② Premier principe sur le liquide $\Delta U = Q = m C_V \Delta T$
 - ③ Chaleur apportée par la résistance $Q = R i^2 \tau$

$$\Rightarrow C_V = \frac{R i^2 \tau}{m (T_f - T_i)}$$

⚠ Ici on a négligé l'augmentation de température de la résistance (c'est-à-dire que $m_R C_{VR} \ll m C_V$)

Dans cet exemple, on a pu se passer de capacité thermique de référence, car on a un système qui permet de savoir exactement quelle quantité d'énergie on apporte au système Σ .

4.1.2 Calorimétrie à pression constante

Considérons cette fois-ci un système Σ , dont on fixe la pression. Si l'on refait le même raisonnement que précédemment, on a pas simplification du premier principe :

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{\text{A priori } \neq 0} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{\text{A priori } \neq 0} dV \quad \text{et} \quad dU = \delta Q + \delta W$$

$\neq 0 \quad \neq 0$

C'est là qu'on fait appel à l'enthalpie $H = U + PV$

$$dH = d(U + PV) = dU + d(PV) = dU + VdP + PdV$$

si transfo Q-S avec uniquement les forces de pression: $\delta W = -PdV$

$$dH = \delta W + \delta Q + VdP + PdV = -PdV + \delta Q + VdP + PdV = \delta Q + VdP$$

or on est à $P = \text{cte}$, d'où $dH = \delta Q$ (1)

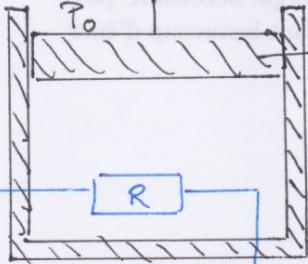
On a alors, une formule identique au paragraphe précédent, en faisant cette fois intervenir C_P

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad \text{car } H = f(T, P)$$

à pression constante, $dP = 0$

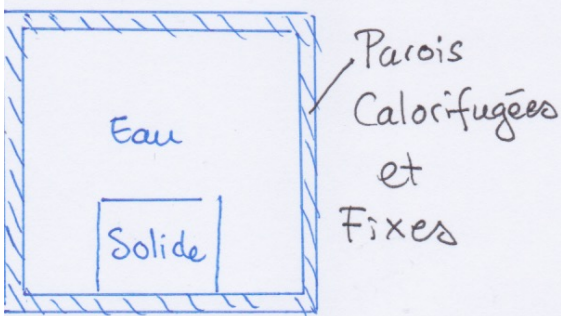
$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT \stackrel{\text{def}}{=} C_P dT \stackrel{(1)}{=} \delta Q$$

Exemple de mesure de la capacité thermique d'un gaz à pression constante



Piston calorifuge \Rightarrow le système reste à P_0 pendant la transformation.

$$\begin{cases} Q = R i^2 \tau \\ \text{et } \Delta H = Q = C_P \Delta T \end{cases} \Rightarrow C_P = \frac{R i^2 \tau}{\Delta T}$$



On pose:

$$\Sigma = \{ \text{eau} + \text{solide} \}$$

$$\Sigma_1 = \{ \text{eau} \}$$

$$\Sigma_2 = \{ \text{solide} \}$$

Premier principe sur Σ :

$$\Delta U_{\Sigma} = W_{\Sigma} + Q_{\Sigma}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Parois fixes} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow W_{\Sigma} = 0 \\ \text{Calorifugées} \Rightarrow Q_{\Sigma} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta U_{\Sigma} = 0$$

\Rightarrow le système total est isolé, il ne reçoit ni chaleur, ni travail \Rightarrow son énergie reste constante

Premier principe sur Σ_1 et Σ_2

$$\Delta U_{\Sigma_1} = W_{\Sigma_1} + Q_{\Sigma_1} \quad (1)$$

• On suppose que le volume ne varie pas
 $\Rightarrow W_{\Sigma_1} = W_{\Sigma_2} = 0$

$$\Delta U_{\Sigma_2} = W_{\Sigma_2} + Q_{\Sigma_2} \quad (2)$$

U est extensive $(3) \Delta U_{\Sigma} = \Delta U_{\Sigma_1} + \Delta U_{\Sigma_2} = 0$

$$(2)(3) \Rightarrow Q_{\Sigma_1} + Q_{\Sigma_2} = 0 \quad Q_1 = -Q_2$$

\Rightarrow la chaleur cédée par un système est reçue par l'autre

Capacité thermique des liquides et solides:

On suppose ici que $dU_{\text{solide}} = C_V(T) dT \approx C_V \cdot dT$
 $dU_{\text{liquide}} = C_V(T) dT \approx C_V \cdot dT$

les capacités thermiques sont indépendantes de la température

$$\Delta U_{\Sigma_1} = m_1 C_{V1} (-T_{i1} + T_F)$$

↑
Capacité thermique
massique

$$\Delta U_{\Sigma_2} = m_2 C_{V2} (-T_{i2} + T_F)$$

↑
Température
initiale ↑
Température à la fin de
la transformation
(identique pour les 2 systèmes)

$$m_1 C_{V1} (T_{i1} - T_F) = -m_2 C_{V2} (T_{i2} - T_F)$$

$C_{V2} = -\frac{m_1}{m_2} C_{V1} \frac{T_{i1} - T_F}{T_{i2} - T_F} \Rightarrow$ Connaissant les températures initiales, la capacité thermique d'un système et la température finale, on en déduit l'autre capacité thermique.

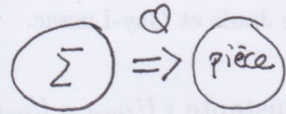
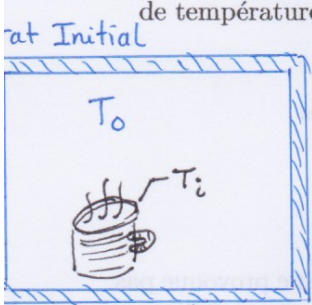
⚠ Attention La formule utilisée $\delta Q = CdT$ n'est valable que pour les hypothèses que nous avons vu. De plus, on a considéré que la composition physicochimique du système ne varie pas, c'est-à-dire tant qu'il n'y a pas de changement d'état (passage solide-liquide ou liquide-gaz)...

4.1.3 Thermostat

En thermodynamique, on aura souvent à faire à des systèmes qui resteront à température constante T_0 durant une transformation. Pour cela, on dit que l'on place le système en contact avec un thermostat de température T_0 .

$\Sigma = \{ \text{Tasse de café} \}$

En réalité un tel système n'existe pas : Un échange de chaleur qui diminue la température d'un objet augmente forcément la température de l'autre objet en contact avec lui. Mais dans beaucoup de cas, si la capacité thermique d'un des deux objets est très grande devant l'autre, on peut négliger la variation de température.



Simplification : $C_{\text{eau, massique}} \approx C_{\text{air, massique}} = C$

$$m_{\Sigma} C (T_f - T_i) = -m_{\text{pièce}} C (T_f - T_0) \Rightarrow T_f = \frac{m_{\Sigma} C T_i + m_{\text{pièce}} C T_0}{m_{\Sigma} C + m_{\text{pièce}} C}$$

$m_{\Sigma} \approx 150 \text{ g d'eau}$
 $m_{\text{pièce}} = 10^6 \text{ L} \times m_{\text{air}} \approx 10^6 \text{ g d'air}$ donc $T_f = \frac{m_{\Sigma} T_i + m_{\text{pièce}} T_0}{m_{\Sigma} + m_{\text{pièce}}} \approx T_0$

On définit alors un thermostat :

Un thermostat est un système dont la température reste constante quelque soit les échanges de chaleur avec le système Σ étudié. Cela est vrai si $C_{\text{thermostat}} \gg C_{\Sigma}$. avec C qui est ici la capacité thermique totale du système (ce n'est pas une capacité thermique massique ou molaire). **Un thermostat fonctionne toujours de manière quasi-statique.**

Exemples :

- L'atmosphère pour $\Sigma =$ Une tasse de
- Une piscine olympique pour $\Sigma =$ Un L
- Un verre d'eau pour $\Sigma =$ Une goutte d'eau
- Une goutte d'eau pour $\Sigma =$ Une molécule d'eau

Ca reste un système thermodynamique $N \approx 10^{26}$
⚠ Ce n'est plus un système thermodynamique

4.2 Détente de Joule et Gay-Lussac

Cette expérience est célèbre car l'expérience est facile à réaliser, et comme nous allons le voir, son interprétation est simple et peut donner des informations sur le gaz étudié.

Dans l'expérience, un gaz est initialement contenu dans un récipient de volume V_1 , à la pression P_1 et la température T_1 . La détente consiste à mettre soudain en contact le récipient avec un autre volume V_2 qui contient initialement du vide.

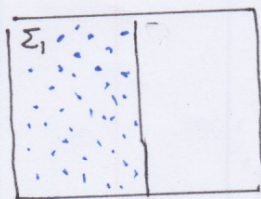
Appliquons le premier principe de la thermodynamique :

$\Delta U = W + Q$

$W = 0$ car il n'y a aucune force qui s'applique sur Σ

$Q = 0$ car les parois sont calorifugées.

⚠ La transformation n'est pas quasi-statique !



$\Delta U = C_V \Delta T$
(Gaz Parfait)

$\Rightarrow \Delta U = 0$ donc $\Delta T = 0$

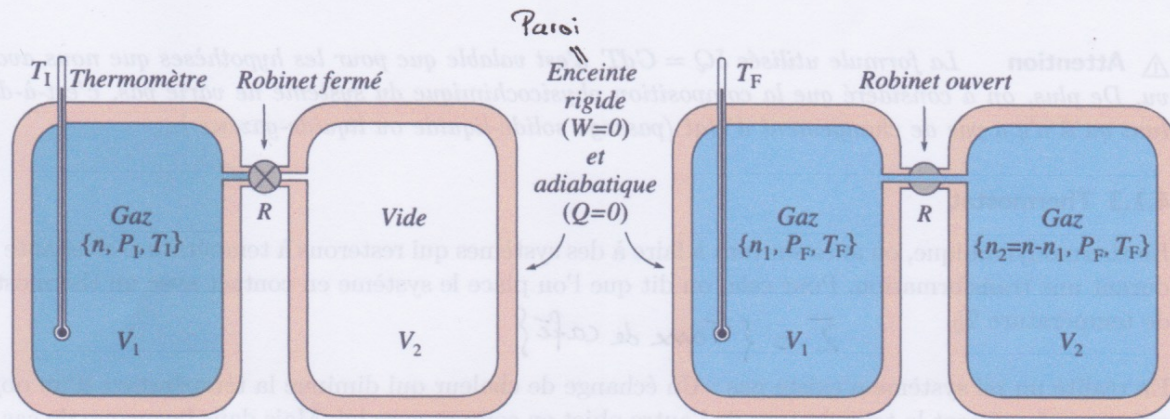


FIGURE 7 - Principe de l'expérience de Joule et Gay-Lussac.

La détente de Joule Gay-Lussac se fait à énergie constante : $U_{final} = U_{initial}$

En particulier, pour un gaz parfait, la détente est isotherme : $T_{final} = T_{initial}$

Intérêt théorique de la détente de Joule et Gay-Lussac

Pour le modèle du gaz parfait, on vient de montrer que la détente de Joule Gay-Lussac ne provoque pas de variation de température. Dans la réalité, on observe une variation de température. Cette différence de température nous renseigne alors sur la façon dont le gaz n'est pas parfait !

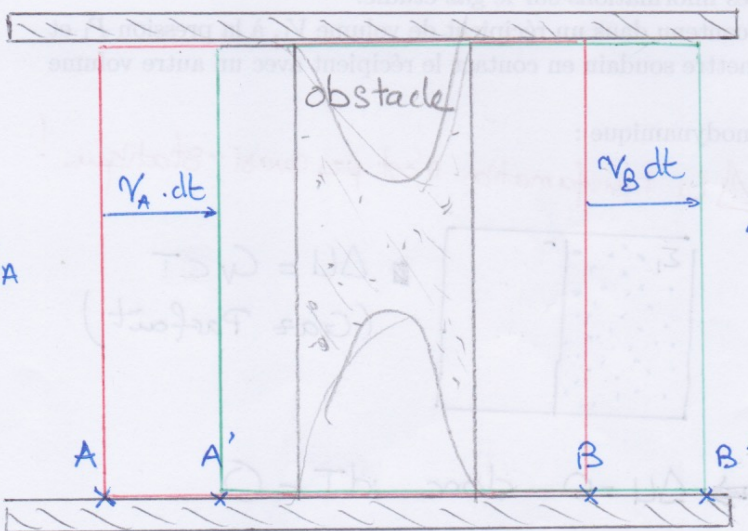
En pratique $\Delta T < 0$ et $T \propto \epsilon_c \left(\frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} k_B T \right)$
 donc $\Delta \epsilon_c < 0$

$\Delta U = \Delta \epsilon_c + \Delta \epsilon_p = 0$ (Vrai même si gaz non parfait) donc si $\Delta \epsilon_c < 0$ $\Delta \epsilon_p > 0$

$\Delta \epsilon_p > 0 \Rightarrow \delta W_{int} < 0 \Rightarrow$ On a accès aux interactions moléculaires moyenne durant la détente.

4.3 Détente de Joule-Thomson

Une détente de Joule-Thomson est un écoulement lent et permanent d'un gaz dans tuyau à parois calorifugées (= qui empêchent les échanges de chaleur). Au milieu de l'écoulement, on place "un obstacle" (rétrécissement du tuyau, milieu poreux, ...)



$\Sigma = \left\{ \begin{array}{l} \text{liquide contenu entre} \\ A \text{ et } B \text{ à } t \end{array} \right\}$
 $= \left\{ \begin{array}{l} \text{liquide contenu entre} \\ A' \text{ et } B' \text{ à } t+dt \end{array} \right\}$

Écoulement "lent"

\Rightarrow On néglige la variation d'énergie cinétique macroscopique

Pour appliquer le premier principe, il faut que le système soit fermé. $\cdot dE_c$ négligé

Premier Principe sur Σ (fermé) $dU + dE_c = \delta W + \delta Q$ (1) $\cdot \delta Q = 0$ car parois calorifugées

$$dU = U_{A'B'}(t+dt) - U_{AB}(t) = [U_{A'B'}(t+dt) + U_{BB'}(t+dt)] - [U_{AA'}(t) + U_{A'B}(t)]$$

Or l'écoulement est permanent donc $U_{A'B'}(t+dt) = U_{A'B}(t)$

d'où $dU = U_{BB'} - U_{AA'}$ (2)

$$\begin{aligned} \delta W_A &= +P_A \cdot S \cdot AA' \quad (\text{Compression}) & (1) & \Rightarrow U_{BB'} + P_B S_{BB'} = U_{AA'} + P_A S_{AA'} \\ \delta W_B &= -P_B S_{BB'} \quad (\text{Dilatation}) & (2) & \\ & & (3) & U_{BB'} + P_B V_B = U_{AA'} + P_A V_A \end{aligned}$$

La détente de Joule-Thomson est isenthalpique : $H_{final} = H_{initial}$

$$H_{BB'} = H_{AA'}$$

Intérêt théorique de la détente de Joule-Thomson

Pour un gaz parfait, la détente de Joule-Thomson est isotherme.

En pratique, lorsque la pression en amont de l'obstacle est importante, on n'a plus le comportement d'un gaz parfait, et la variation de température est importante.

Intérêt pratique de la détente de Joule-Thomson

En pratique, à part pour quelques gaz particuliers² la détente est toujours accompagnée d'un refroidissement si le gaz en amont de l'obstacle est déjà en dessous de la température ambiante. Cette propriété de refroidissement est beaucoup utilisée :

- Dans l'industrie, on utilise cette détente pour liquéfier les gaz. En effet, si la température finale est inférieure à la température de liquéfaction, le système va changer d'état et passer de gazeux à liquide.
- En médecine, des bouteilles de gaz avec un embout à fort rétrécissement sont utilisées pour geler localement des tissus malades.
- En plongée, le détendeur d'une bouteille permet de ramener la pression de l'air de la bouteille à la pression atmosphérique. Mais la détente de Joule-Thomson provoquée peut faire geler l'eau contenue dans l'air et bloquer l'entrée. C'est pourquoi il faut remplir les bouteilles avec un air très sec. De plus, il faut respirer lentement afin de limiter le refroidissement.

4.4 Loi de Laplace pour les gaz parfaits

Pour les gaz parfaits que nous utiliserons pour les machines thermiques, nous ferons souvent les hypothèses suivantes.

- L'évolution est trop rapide pour que les échanges de chaleur aient le temps de se faire.
- L'évolution est considérée comme quasi-statique.

Ces deux hypothèses peuvent paraître contradictoire, mais nous verrons que les échanges de chaleur sont des processus plutôt lent (de l'ordre de la minute pour les systèmes habituels) alors que l'uniformisation de la pression dure quelques fractions de secondes.

2. L'hydrogène, l'hélium et le néon. A votre avis, pourquoi ces trois gaz en particulier ?

Écrivons alors le premier principe de la thermodynamique pour une transformation quasi statique, adiabatique d'un gaz parfait :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Adiabatique $\delta Q = 0$
 Quasi-Statique $\delta W = -PdV$
 Gaz Parfait $PV = nRT$
 Définition de $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

$$dU = -PdV \quad \text{or} \quad dU = C_v dT \quad (\text{Gaz Parfait})$$

$$C_v dT = -PdV = -\frac{nRT}{V} dV \quad \text{or} \quad C_v = \frac{nR}{\gamma-1}$$

$$\frac{nR}{\gamma-1} dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$\frac{dT}{T} = (1-\gamma) \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln\left(\frac{T_F}{T_I}\right) = (1-\gamma) \ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right)$$

$$\frac{T_F}{T_I} = \left(\frac{V_F}{V_I}\right)^{1-\gamma}$$

$$T_F V_F^{\gamma-1} = T_I V_I^{\gamma-1} \Rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{cte}$$

Loi de Laplace

Pour un **gaz parfait** d'exposant adiabatique γ , qui suit une évolution **adiabatique, quasi-statique**, la pression P et le volume V vérifient la relation suivante :

$PV^\gamma = \text{constante}$

Or $T = \frac{PV}{nR}$

$$TV^{\gamma-1} = \frac{PV V^{\gamma-1}}{nR} = \text{cte}$$

$$\Rightarrow PV^\gamma = \text{cte}'$$

