

Premier principe : bilans d'énergie

Table des matières

1 De la mécanique à la thermodynamique : formes d'énergie et échanges d'énergie	1
1.1 Système fermé et isolé	1
1.2 Non conservation de l'énergie mécanique	1
1.3 Le point de vue de la thermo	2
1.4 Échanges d'énergie	2
1.5 Résumé	2
2 Le premier principe	2
2.1 Énoncé	2
2.2 Commentaires	3
2.3 Un exemple de travail : le travail des forces de pression	3
2.3.1 Pression extérieure et pression dans le fluide	3
2.3.2 Travail des forces de pression au cours d'une évolution élémentaire	3
2.3.3 Travail au cours d'une évolution non élémentaire	3
2.3.4 Quelques travaux classiques	4
2.4 Exemple : la détente de Joule - Gay Lussac	4
3 Une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie	4
3.1 Définition	4
3.2 Capacité thermique à pression constante	5
3.3 Enthalpie et capacité thermique de quelques fluides modèles	5
3.3.1 GPM	5
3.3.2 Gaz parfait	5
3.3.3 Fluides réels	5
3.3.4 Phases condensées	5
3.4 Calorimétrie	5
3.5 Exemple : la détente de Joule-Kelvin	5

1 De la mécanique à la thermodynamique : formes d'énergie et échanges d'énergie

1.1 Système fermé et isolé

Toute la thermodynamique est construite sur deux principes ; la validité d'un principe repose sur la cohérence et l'exactitude des conséquences que l'on en tire

Le premier principe affirme que **l'énergie est une grandeur conservative** c'est à dire que l'énergie d'un système fermé et isolé est constante, elle ne peut-être ni créée, ni détruite

Un **système fermé** n'échange pas de matière avec l'extérieur

Un **système isolé** n'échange pas d'énergie avec l'extérieur

1.2 Non conservation de l'énergie mécanique

Considérons un pendule élastique constitué d'une masse m fixée à un ressort vertical de raideur k , le tout enfermé dans une enceinte en verre remplie d'air sous faible pression ; on étudie le système {pendule+air} fermé et isolé
Dans l'état initial, le ressort est comprimé de a et l'air est au repos

$$E_I = \frac{1}{2}ka^2 + mga$$

On abandonne la masse sans vitesse initiale, la masse effectue des oscillations amorties

Dans l'état final, le pendule et l'air sont au repos

$$E_F = 0$$

Cette dissipation d'énergie mécanique est associée à l'existence de forces de frottements non conservatives décrivant à l'échelle macroscopique les interactions pendule et air

$$E_F - E_I = W^{nc} = W_f$$

1.3 Le point de vue de la thermo

En mesurant la température de l'air $T_F > T_I$. La pression étant faible, on peut utiliser le modèle du GP

$$U_F > U_I$$

Il y a donc conversion d'énergie mécanique en énergie interne via les chocs des molécules d'air sur le pendule; des mesures précises montreraient que cette conversion est parfaite

L'énergie mécanique n'a pas disparue, elle a pris une autre forme

C'est donc la somme $E + U$ qui est une grandeur conservative; si E diminue U augmente et inversement

$$\Delta E + \Delta U = 0$$

1.4 Échanges d'énergie

Considérons de l'air dans un cylindre fermé par un piston mobile; un thermomètre permet de mesurer la température de l'air

Lorsque V diminue T augmente et donc U augmente or $\Delta E = 0$ puisque l'air est au repos dans l'état initial et dans l'état final

L'augmentation de U n'est pas due à une diminution de E ; le système n'étant pas isolé, il a reçu de l'énergie de la part du piston; un tel transfert est familier en mécanique, il s'agit du travail W des forces de pression lors du déplacement de leur point d'application

Si maintenant nous bloquons le piston et que nous plaçons le récipient dans un bain d'eau chaude T et U augmente

L'air a donc reçu de l'énergie sans que les forces de pression aient travaillé puisque leurs points d'application ne sont pas déplacés; un tel transfert est appelé **chaleur** ou mieux **transfert thermique**

On dit que l'évolution d'un système est **adiabatique** si le système n'échange pas

de chaleur avec l'extérieur; on dit aussi dans ce cas que le système est **calorifugé** ou encore **thermiquement isolé**

1.5 Résumé

En résumé, le passage du point de vue de la méca au point de vue de la thermo conduit à distinguer :

- deux formes d'énergie, l'énergie mécanique et l'énergie interne
- deux formes d'échanges d'énergie, le travail et le transfert thermique

	macroscopique	microscopique
perception par un « observateur mécanique »	perceptible	dissimulé
énergie	énergie mécanique E	énergie interne U
transfert d'énergie	travail W	transfert thermique Q

2 Le premier principe

2.1 Énoncé

i) L'énergie interne U est extensive c'est à dire additive pour toute partition d'un système (Σ) en deux sous-systèmes disjoints (Σ_1) et (Σ_2)

$$U_\Sigma = U_{\Sigma_1} + U_{\Sigma_2}$$

ii) soit un système fermé (Σ) évoluant entre deux états (I) et (F) en recevant algébriquement de l'extérieur un travail W et un transfert thermique Q ; soit $\Delta E = E_F - E_I$ et $\Delta U = U_F - U_I$ les variations d'énergie mécanique et d'énergie interne au cours de l'évolution, le bilan d'énergie du système (Σ) s'écrit

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

iii) l'énergie interne U est une fonction d'état : dans un état d'équilibre thermodynamique, elle ne dépend que d'un petit nombre de paramètres d'état caractérisant le système

2.2 Commentaires

Pour un système fermé (on peut appliquer le premier principe) et isolé ($W = 0$ et $Q = 0$)

$$\Delta E + \Delta U = 0$$

La somme $E + U$ est une grandeur conservative

Très souvent, ΔE est nulle ou négligeable

$$\Delta U = W + Q$$

Nous savons calculer ΔU entre deux états d'équilibre thermodynamique (1er chapitre) et nous savons en général calculer W ; le premier principe permet donc de calculer Q

$$Q = \Delta U - W$$

La somme $W + Q$ égale à ΔU ne dépend pas du chemin suivi; comme W dépend en général du chemin suivi, Q aussi; pour une évolution infinitésimale

$$\boxed{dU = \delta W + \delta Q}$$

Il résulte immédiatement du premier principe qu'un travail ou un transfert thermique positif contribue à augmenter l'énergie d'un système fermé; dans ce cas W ou Q sont effectivement reçu par le système, cédé par le système dans le cas négatif

2.3 Un exemple de travail : le travail des forces de pression

2.3.1 Pression extérieure et pression dans le fluide

Considérons un fluide contenu dans un cylindre d'axe Ox et de section S fermé par un piston mobile

La pression p dans le fluide n'est définie qu'à l'équilibre thermodynamique, en général uniquement dans l'état initial et dans l'état final

On peut en revanche en général considérer que l'atmosphère extérieure reste en équilibre thermodynamique à la pression constante et uniforme p_0 ; elle

exerce donc sur le système (via le piston de masse négligeable que l'on inclut dans le système, on néglige aussi les frottements) une force $-p_0 S \mathbf{e}_x$

$$\mathbf{F} = -p_{ext} S \mathbf{e}_x$$

avec $p_{ext} = p_0$ pression extérieure

Lorsque le système est en équilibre thermodynamique la pression dans le fluide est défini par la force qu'il exerce sur le piston

$$\mathbf{F}' = p S \mathbf{e}_x$$

l'équilibre mécanique du piston s'écrit alors

$$p = p_{ext}$$

2.3.2 Travail des forces de pression au cours d'une évolution élémentaire

Déplaçons le piston de $dx \mathbf{e}_x$

Le système reçoit (algébriquement) le travail $\delta W = \mathbf{F} \cdot dx \mathbf{e}_x = -p_{ext} S dx$

Au cours du déplacement le volume du système varie de dV

$$\delta W = -p_{ext} dV$$

$\delta W > 0$, $dV < 0$ (compression) le travail est effectivement reçu, les forces subies par le fluide sont motrices

$\delta W < 0$, $dV > 0$ (détente) le travail est effectivement cédé, les forces subies par le fluide sont résistantes

Nous admettrons la généralisation de ce résultat à un récipient de forme quelconque soumis à une pression extérieure sur ses parties mobiles

$$\boxed{\delta W = -p_{ext} dV}$$

2.3.3 Travail au cours d'une évolution non élémentaire

Considérons l'évolution d'un fluide entre un état d'équilibre (I) et un état d'équilibre (F) soumis à une pression extérieure p_{ext} constante et uniforme

Cette évolution peut-être décomposée en évolutions élémentaires au cours desquelles le volume varie de dV

$$W = - \int_{V_I}^{V_F} p_{ext} dV$$

Considérons une évolution suffisamment lente pour que tout état intermédiaire soit infiniment proche d'un état d'équilibre thermodynamique, la pression p du fluide est alors définie; on parle aussi d'**évolution quasi-statique**; nous dirons en outre qu'elle est **mécaniquement réversible** si $p = p_{ext}$ (ce qui est évident dans le cas particulier du piston mobile libre)

$$p = p_{ext} \quad W = - \int_{V_I}^{V_F} p dV$$

La pression étant définie au cours de l'évolution, on peut représenter p en fonction de V (**diagramme de Watt**) dans lequel l'aire sous la courbe donne $-W$ ou p en fonction de v volume massique (**diagramme de Clapeyron**)

2.3.4 Quelques travaux classiques

Lors d'une **évolution isochore**, $V = cte$

$$W = 0$$

Lors d'une **évolution monobare**, pression extérieure constante et uniforme

$$W = -p_{ext}(V_F - V_I)$$

Lors d'une évolution quasi-statique, mécaniquement réversible et **isobare**, $p = cte$ (attention : $p = p_{ext}$ mais p_{ext} pas forcément constante)

$$W = -p(V_F - V_I)$$

Lors d'une évolution quasi-statique et **isotherme** d'un GP, $T = cte$

$$W = -nRT \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right)$$

2.4 Exemple : la détente de Joule - Gay Lussac

(voir TD)

$$\Delta U = 0$$

$T_F = T_I$ pour un GP, diminution de température sinon

3 Une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie

3.1 Définition

De nombreuses évolutions thermo ont lieu au contact de l'atmosphère qui maintient une pression extérieure p_{ext} constante; elles sont donc monobares $p_F = p_I = p_{ext}$

$$W = -p_{ext}(V_F - V_I)$$

le premier principe appliqué au système fermé

$$U_F - U_I = W + Q$$

ce qui permet de calculer Q

$$Q = U_F - U_I + p_{ext}(V_F - V_I) = (U_F + p_F V_F) - (U_I + p_I V_I)$$

Q apparaît comme la variation d'une nouvelle fonction H appelée **enthalpie**

$$H = U + pV$$

Au cours d'une évolution monobare entre deux états d'équilibre, le transfert thermique algébriquement reçu par un système fermé est égal à la variation d'enthalpie du système

$$Q = \Delta H$$

Ce résultat s'applique aussi a fortiori au cas d'une évolution quasi-statique mécaniquement réversible et isobare

Par construction, l'enthalpie H ne dépend, comme U , que d'un petit nombre de paramètres d'état; c'est une **fonction d'état**

3.2 Capacité thermique à pression constante

Expérimentalement, on accède plus facilement aux dérivées partielles $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ et $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ de l'enthalpie, plutôt qu'à l'enthalpie elle-même

Nous utiliserons surtout la **capacité thermique à pression constante**

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

on utilise aussi la **capacité thermique massique** à pression constante $c_p = \frac{C_p}{m}$ et la **capacité thermique molaire** à pression constante $C_{pm} = \frac{C_p}{n}$

3.3 Enthalpie et capacité thermique de quelques fluides modèles

3.3.1 GPM

$$H = U + pV = \frac{3}{2}nRT + nRT = \frac{5}{2}nRT$$

$$C_V = \frac{3}{2}nR \quad C_p = \frac{5}{2}nR$$

3.3.2 Gaz parfait

$$H = U + pV = U + nRT$$

L'enthalpie H d'un gaz parfait ne dépend que de la température

On dit d'un fluide possédant cette propriété qu'il vérifie la deuxième loi de Joule

on en déduit la **relation de Mayer**

$$C_p - C_V = nR$$

et en faisant apparaître le coefficient $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$

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

Par exemple pour un gaz parfait diatomique dans les conditions usuelles de température

$$C_V \simeq \frac{5}{2}nR \quad C_p \simeq \frac{7}{2}nR \quad \gamma \simeq \frac{7}{5} = 1,4$$

ces valeurs sont souvent utilisées pour l'air

3.3.3 Fluides réels

Aucun résultat général pour les gaz réels

3.3.4 Phases condensées

Pour ce qui est des phases condensées (solides ou liquides) leur volume est suffisamment faible pour qu'on puisse souvent en première approximation négliger pV devant U

$$H \simeq U \quad C_p \simeq C_V \simeq C$$

3.4 Calorimétrie

(voir TD)

3.5 Exemple : la détente de Joule-Kelvin

(voir TD) La détente de Joule-Kelvin est isenthalpique

$$\Delta H = 0$$