

T.II - PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

1. Énergie interne et transfert thermique (chaleur)

☞ remarque : on se limite aux systèmes “fermés” (sans transfert de contenu avec l’extérieur) ; on suppose en outre que les systèmes ne sont pas en trop grand déséquilibre, afin que les notions telles que pression et température aient une signification au moins en chaque point.

- Les systèmes mécaniques peuvent être étudiés à l’aide du théorème de l’énergie cinétique : $\Delta E_c = W$ (ou de façon infinitésimale : $dE_c = \delta W$) ; ceci exprime que l’augmentation d’énergie cinétique (macroscopique) est égale au travail reçu par le système.

Certaines forces dérivent d’une énergie potentielle E_p , c'est-à-dire que leur travail peut s’écrire : $W_c = -\Delta E_p$. On peut alors reformuler la loi précédente sous la forme du théorème de l’énergie mécanique : $\Delta E_m = \Delta(E_c + E_p) = W_{nc}$ où on n’explicite que le travail W_{nc} des forces “non conservatives”.

☞ remarque : pour les systèmes déformables, il faut prendre en compte les travaux des forces intérieures (éventuellement par une énergie potentielle).

- En thermodynamique, l’énergie dépend aussi de certaines propriétés microscopiques ; la généralisation des lois précédentes nécessite de décrire les énergies et les transferts d’énergie correspondants.

Le premier principe de la thermodynamique consiste à postuler l’existence d’une “énergie interne” (U), somme des différentes formes d’énergies cinétiques et potentielles emmagasinées de façon microscopique, et ne dépendant que de l’état du système (grandeur d’état).

De la même façon qu’on appelle “travail” (W , ou δW) un transfert d’énergie mécanique macroscopique, on appelle alors “chaleur” (Q , ou δQ) un transfert d’énergie microscopique désordonné qui ne peut pas s’exprimer sous une forme mécanique macroscopique (transfert thermique).

On peut ainsi définir une “énergie totale” : $E = E_m + U$ et généraliser les lois précédentes sous la forme : $\Delta E = W_{enc} + Q$ où on n'explicite que le travail W_{enc} des forces macroscopiques “non conservatives” et extérieures (les forces intérieures sont prises en compte par U).

◊ remarque : lors de l'étude de la calorimétrie, on se limite souvent aux cas où l'énergie mécanique est constante, ce qui correspond à : $\Delta U = W_{enc} + Q$; en outre, on note généralement pour simplifier W sans préciser.

☞ remarque : dans le cas général, W et Q ne sont pas des fonctions d'état, c'est-à-dire que le travail ou la chaleur reçus en passant d'un état à un autre dépendent de la façon dont on passe de l'un à l'autre (sauf cas particuliers).

exercice n° I.

2. Exemples de travaux

2.1. Exemples divers

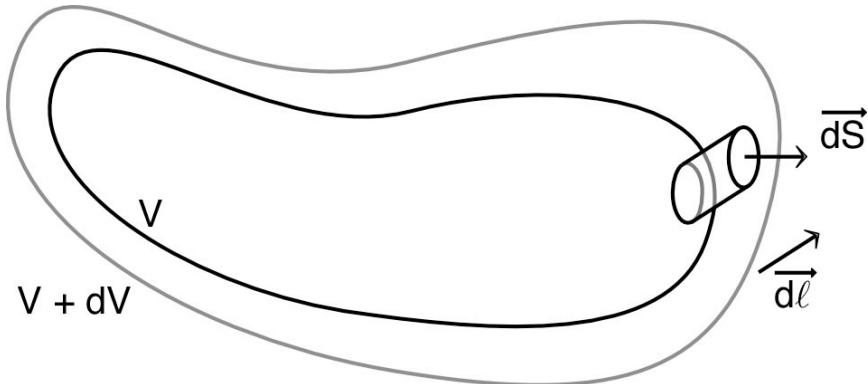
- Les travaux des diverses forces exercées sur le système s'expriment généralement sous des formes telles que : $\delta W = \vec{F} \cdot \vec{d\ell}$ ou $\delta W = \mathcal{M}_\Delta d\alpha$.
- Certains travaux peuvent par ailleurs être recalculés en fonction d'autres grandeurs ; c'est par exemple le cas des travaux des forces électriques exercées sur les porteurs de charge : $\delta W = U_{AB} dq$ où U_{AB} est la tension “traversée” par la charge infinitésimale dq .

◊ remarque : il faut prendre soin à ne pas confondre tension et énergie interne, ni charge et chaleur.

2.2. Travail des forces pressantes

- Parmi les travaux des forces exercées sur le système, les travaux des forces pressantes doivent être pris en compte : quand un système se dilate à pression constante, il fournit du travail au milieu extérieur.

Soit $d\vec{S}$ un élément de la surface (orienté dans le sens sortant) soumis à une pression p et subissant un déplacement $d\vec{\ell}$:



Le travail de la force $d\vec{F} = -p d\vec{S}$ est : $\delta^2 W = d\vec{F} \cdot d\vec{\ell} = -p d\vec{S} \cdot d\vec{\ell} = -p d\tau$ où $d\tau$ est le volume infinitésimal “balayé” par $d\vec{S}$ lors du déplacement $d\vec{\ell}$.

Dans le cas général : $\delta W = \iint_S \delta^2 W = - \iint_S p_{\text{fre}} d\tau$ où p_{fre} est la pression frontière (valeur locale sur l’élément dS limitant le système à cet instant).

Pour un système (ou une partie) dont la pression est uniforme (quasi-équilibre) : $\delta W = \iint_S \delta^2 W = -p dV$ où $dV = \iint_S d\tau$ est la variation infinitésimale du volume de l’ensemble.

◊ remarque : un système (ou une partie) est “monobare” si p_{fre} est uniforme et statique partout où le volume varie (même si la pression ailleurs ne l’est pas) ; un système est “isobare” si p est uniforme et statique partout.

3. Notion d'enthalpie

- Les expériences usuelles sont réalisées à pression “constante” (uniforme et statique) ; les variations du volume causent un travail des forces pressantes.

De même qu'on peut remplacer le travail des forces conservatives par une variation d'énergie potentielle, ou le travail des forces internes par une variation d'énergie interne, on peut définir une nouvelle sorte d'énergie généralisée pour inclure le travail des forces pressantes.

À pression constante (uniforme et statique), le travail élémentaire des forces pressantes peut s'écrire : $\delta W = -p dV = -d(pV)$; on peut alors définir la grandeur d'état "enthalpie" :

$$H = U + pV \text{ et sa forme différentielle : } dH = dU + p dV = \delta W_{\text{encnp}} + \delta Q$$

$$(\text{au lieu de } dU = -p dV + \delta W_{\text{encnp}} + \delta Q, \text{ avec } dE_m = 0)$$

où le travail δW_{encnp} correspond aux forces extérieures non conservatives autres que les forces pressantes ; le travail des forces pressantes est ainsi automatiquement pris en compte.

◊ remarque : il ne s'agit que d'une autre façon d'exprimer le premier principe, rien n'interdit de calculer à l'aide de l'énergie interne U (de même que pour l'énergie mécanique par rapport à l'énergie cinétique).

☞ remarque : réciproquement, l'utilisation de l'enthalpie est peu pratique pour étudier des transformations à volume constant ; en supposant par exemple p uniforme mais non statique : $dU = \delta W_{\text{enc}} + \delta Q = \delta W_{\text{encnp}} + \delta Q$ est plus simple que $dH = V dp + \delta W_{\text{encnp}} + \delta Q$.

◊ remarque : si la pression est statique mais non uniforme, on peut définir l'enthalpie (grandeur extensive) par additivité : $H = \iiint_V dH = U + \iiint_V p d\tau$ (où dH ne représente pas une variation de H , mais la contribution à H du volume élémentaire $d\tau$).

4. Utilisation pratique du premier principe

4.1. Coefficients calorimétriques

- Pour utiliser en pratique le premier principe, il faut pouvoir exprimer les variations de l'énergie interne (ou de l'enthalpie) en fonction des variables thermodynamiques usuellement mesurables : p , V , T ... (en effet, contrairement à E_c ou E_p on ne connaît généralement pas de "formules" pour U ou H).

Puisque U est une fonction d'état, on peut exprimer sa "différentielle" (variation élémentaire) en fonction d'un ensemble de variables indépendantes (p , V et T sont généralement liées par une équation d'état).

En fait, l'énergie interne est une grandeur surtout pratique pour calculer en fonction des variables T et V, donc on considère :

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

et on nomme "capacité thermique à volume constant" le coefficient le plus fréquemment utilisé : $C_V = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_V$.

- L'avantage est que, dans les conditions usuelles, les coefficients comme C_V varient peu et peuvent être mesurés expérimentalement (par comparaison des bilans énergétiques selon le premier principe).

Ainsi à volume constant (et E_m constante) : $dU = C_V dT = \delta Q + \delta W_{enc}$, et donc par intégration (si on suppose C_V constant) : $\Delta U = C_V \Delta T = Q + W_{enc}$.

☞ remarque : on peut échauffer sans chauffer : l'augmentation ΔU correspondant à l'échauffement ΔT ne nécessite pas forcément un chauffage (transfert thermique Q) mais peut être obtenu en fournissant du travail (W).

☞ remarque : ceci est lié au fait que Q n'est pas une fonction d'état, et que la chaleur transférée dépend non seulement de l'état initial et de l'état final, mais aussi de la façon dont s'effectue la transformation ; il serait ainsi absurde d'écrire δQ à partir de "dérivées partielles" d'une grandeur Q.

• D'une façon analogue pour l'enthalpie, surtout très pratique pour calculer en fonction de T et p : $dH = dH(T, p) = \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_p dT + \left[\frac{\partial H}{\partial p} \right]_T dp$; on nomme ainsi "capacité thermique à pression constante" la quantité : $C_p = \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_p$ fréquemment utilisée.

À pression constante (et E_m constante) : $dH = C_p dT = \delta Q + \delta W_{encnp}$ et donc par intégration (si on suppose C_p constant) : $\Delta H = C_p \Delta T = Q + W_{encnp}$.

- Dans la mesure où les capacités thermiques sont des grandeurs extensives, on peut les exprimer à l'aide des capacités thermiques massiques c_v et c_p définies par : $C_v = m c_v$ et $C_p = m c_p$ où m est la masse du système.

On peut également utiliser les capacités thermiques molaires C_{vm} et C_{pm} définies par : $C_v = n C_{vm}$ et $C_p = n C_{pm}$ où n est le nombre de moles de constituants dans le système considéré.

◊ remarque : ces quantités sont aussi parfois appelées à tort “chaleurs massiques” et “chaleurs molaires”.

4.2. Cas des gaz parfaits

- Pour les gaz parfaits, l'énergie interne ne dépend que de la température ; par exemple pour un gaz parfait monoatomique :

$$U = E_{c,int} = n \left\langle \frac{1}{2} M v^2 \right\rangle = \frac{nM}{2} v^*{}^2 = \frac{nM}{2} (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) = \frac{3}{2} nRT$$

(c'est-à-dire $\frac{1}{2} nRT$ pour chaque “degré de liberté quadratique”).

Ceci correspond à : $C_v = \frac{3}{2} nR$ et $C_{vm} = \frac{3}{2} R = 12,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ pour un gaz parfait monoatomique.

- De même, l'enthalpie des gaz parfaits ne dépend que de la température : $H = U + pV = U + nRT$, et donc : $C_p = C_v + nR$ (relation de Mayer).

Pour un gaz parfait monoatomique : $H = \frac{5}{2} nRT$; $C_p = \frac{5}{2} nR$; $C_{pm} = \frac{5}{2} R$.

- Pour un gaz polyatomique, il faut compter l'énergie cinétique de rotation :

$$U = \frac{5}{2} nRT \text{ et } H = \frac{7}{2} nRT \text{ si les molécules sont linéaires ;}$$

$$U = 3 nRT \text{ et } H = 4 nRT \text{ sinon.}$$

◊ remarque : ceci est vrai aux températures usuelles ; à très basse température n'interviennent que les translations, puis les rotations, puis les vibrations.

- On note généralement : $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$; par exemple : $\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$ pour l'air (diatomique). On peut ainsi écrire : $C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}$.

◊ remarque : certaines relations peuvent se généraliser aux gaz réels en considérant par exemple : $U = U_{GP} - a \cdot \left(\frac{n}{V}\right)^2$ (dans l'approximation de Van der Waals).

 exercice n° II.

4.3. Cas des liquides et solides

- Pour un liquide ou un solide, quasi-incompressibles, le volume varie de façon négligeable ; on peut donc raisonner comme si l'énergie interne ne dépendait que de la température : $dU \approx C_v dT$.

Pour un liquide ou un solide, quasi-incompressibles, le travail des forces pressantes est négligeable : $dH \approx C_p dT \approx dU$, c'est-à-dire : $C_p \approx C_v$.

- Par exemple pour un solide cristallisé : $U = E_{c,int} + E_{p,int} = 3 nRT$ en considérant pour la vibration de chaque atome trois degrés de liberté, associés chacun à un terme quadratique pour E_c et aussi un terme quadratique pour E_p élastique.

Ainsi : $C_v \approx 3 nR$ et $C_{vm} \approx 3 R \approx 25 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ (loi de Dulong et Petit).

5. Exemples de calculs calorimétriques

5.1. Méthode des mélanges

- On cherche par exemple la température d'équilibre d'un mélange étudié à pression constante (uniforme et statique) ; les transferts de chaleur correspondent alors à des variations d'enthalpie. On néglige par ailleurs les variations d'énergie mécanique du système.
- Soit un calorimètre adiabatique, initialement à $T_2 = 21,0 \text{ } ^\circ\text{C}$, dans lequel on verse $m_1 = 90 \text{ g}$ d'eau à $T_1 = 30,5 \text{ } ^\circ\text{C}$; on constate que la température d'équilibre est : $T = 30,0 \text{ } ^\circ\text{C}$.

On peut calculer la capacité thermique C_2 du calorimètre si on connaît la capacité thermique massique de l'eau : $c_1 = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ ($c_p \approx c_v$).

Pour le système (isolé) : $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = m_1 c_1 \cdot (T - T_1) + C_2 \cdot (T - T_2) = 0$
donc : $C_2 = m_1 c_1 \frac{T_1 - T}{T - T_2} = 21 \text{ J.K}^{-1}$.

- On ajoute ensuite dans l'eau précédente une masse $m_3 = 51,7 \text{ g}$ de zinc à $T_3 = 90,2 \text{ } ^\circ\text{C}$.

On peut calculer la température d'équilibre T' si on connaît la capacité thermique massique du zinc : $c_3 = 390 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ ($c_p \approx c_v$).

Pour le système (isolé) : $\Delta H = (m_1 c_1 + C_2)(T' - T) + m_3 c_3 \cdot (T' - T_3) = 0$ donc :
 $T' = \frac{(m_1 c_1 + C_2)T + m_3 c_3 T_3}{m_1 c_1 + C_2 + m_3 c_3} = 33,2 \text{ } ^\circ\text{C}$.

◊ remarque : dans la mesure où n'interviennent que les variations de température, ces calculs sont valables aussi bien pour les températures Celsius que pour les températures Kelvin.

 exercices n° III et IV.

5.2. Bilan avec énergie mécanique

- On peut également étudier l'évolution d'un système comportant des variations d'énergie mécanique.

Soit une balle de plomb de masse $m = 2 \text{ g}$, animée d'une vitesse horizontale $v = 200 \text{ m.s}^{-1}$, qui vient heurter un bloc de plomb de masse $M = 1 \text{ kg}$, posé sur une surface plane, horizontale et sans frottement. Les deux sont initialement à la température ambiante.

La balle s'encastre et s'immobilise par rapport au bloc de plomb. Le mouvement étant essentiellement horizontal, on peut négliger l'effet de la pesanteur en première approximation.

- La conservation de la quantité de mouvement (en projection sur l'horizontale) impose : $mv = (m + M)v'$ d'où $v' = \frac{m}{M+m}v = 0,4 \text{ m.s}^{-1}$.

Par contre : $E'_c = \frac{1}{2}(m + M)v'^2 = \frac{m}{M+m}E_c \ll E_c$; une partie importante de l'énergie mécanique (ici cinétique) est transformée en énergie thermique (énergie interne).

- Pour ce système pseudo-isolé mécaniquement (à part pour la pression, mais le volume est constant) et thermiquement (transformation trop rapide pour transférer de la chaleur vers l'extérieur) : $\Delta E_m + \Delta H \approx 0$.

Ceci donne : $\Delta E_c + (m + M)c\Delta T = 0$ où $c = 130 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ est la capacité thermique massique du plomb ($c_p \approx c_v$) ; ainsi : $\Delta T = -\frac{\Delta E_c}{(M+m)c} = 0,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

◊ remarque : il est très compliqué de traiter un tel problème en considérant séparément la balle et le bloc, car l'interaction par frottements est plus compliquée qu'il n'y paraît ; la notion d'énergie interne, ou d'enthalpie, sert justement à éviter de se poser ce type de questions : $dE_c = \delta W_f = -dH = -C_p dT$.

 exercice n° V.