

# L.P. 12 - Premier principe de la thermodynamique

Benjamin Marchetti

Niveau : 2eme année CPGE

## Pré-requis

- Équilibre thermodynamique
- Mécanique du point et des systèmes
- Gaz parfait

## Bibliographie

- Physique Tout en un MPSI-PSI, Sanz, *Dunod*
- Thermodynamique, Bertin, Faroux, *Dunod*
- Les 1001 questions en prépa, Garing *Ellipse*
- H-prépa Thermodynamique, *Hachette supérieur*

## Introduction

La thermodynamique est une science relativement jeune. Elle prend naissance au 19<sup>e</sup> siècle sous la forme d'une discipline combinant l'étude de toutes les transformations qui s'accomplissent à notre échelle ( $\rightarrow$  échelle macroscopique)

- changements d'états physicochimiques
- changement de positions seuls (mécanique classique)

Ce domaine des sciences peut concerner différents types de systèmes :

- Les systèmes dit ouverts : échange de la matière et échange d'énergie avec le monde ambiant
- Les systèmes dit fermés : échange d'énergie avec le monde ambiant
- Les systèmes dit isolés : aucun échange (le système le plus idéal)

Toutes ces transformations mettent en jeu la température et la chaleur.

La chaleur est une forme d'énergie pour laquelle les savants ont mis du temps à donner un statut scientifique : dès l'antiquité elle fut étudiée et souvent confondue avec la température. On la définissait plus à travers une sensation. Ainsi ils pensaient qu'un corps chaud contenait du chaud et un corps froid contenait du froid.

Finalement, nous avons autour de nous une multitude de systèmes fermés qui peuvent échanger de l'énergie avec leur environnement. Par exemple un piston dans un cylindre qui va frotter et échanger de l'énergie à travers les parois  $\rightarrow$  échange de chaleur ou bien par l'action d'une force extérieure agissant sur le système  $\rightarrow$  travail.

Comment définir ces deux éléments qui permettent de traduire l'interaction d'un système avec son milieu ? En les définissant on pourra alors définir la conservation de l'énergie d'un système fermé et immobile à travers le premier principe.

## 1. Concept de travail et de chaleur

### 1.1 Travail

#### Exemple du piston

Dans la majorité des transformations que nous étudions, le travail est dû aux variations de volume du système.

Soit un piston de section droite  $A$ . Nous supposons que le déplacement du piston est suffisamment lent pour que l'état du fluide puisse être constamment assimilé à un état d'équilibre thermodynamique interne (c.a.d les paramètres d'état intensifs pression et température sont uniformes dans le système). Une transformation infiniment lente est parfois appelée transformation quasi statique.

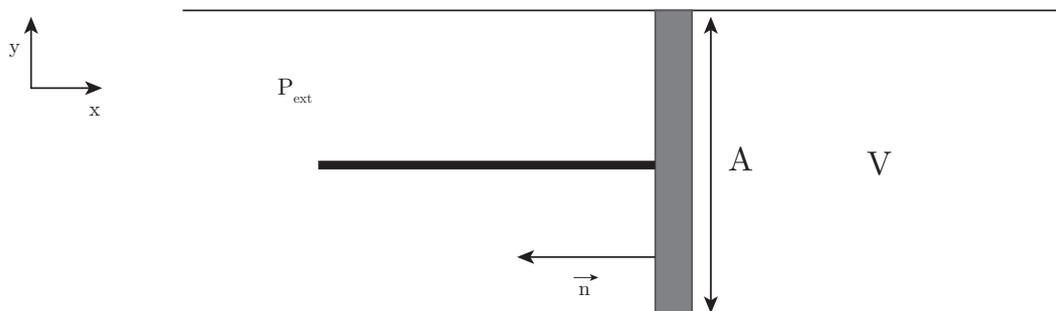
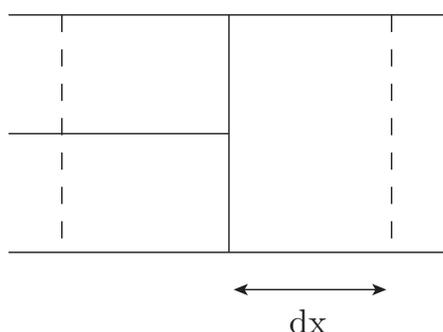


FIGURE 1 – Schématisation du piston

Soit la force  $\vec{F}$  exercé sur le piston par la pression extérieure :

$$F = -P_{ext}A \cdot \vec{e}_x \quad (1)$$

Si on considère le mouvement du piston :



Soit une détente, le volume de gaz augmente et on a :  $dx < 0$   $dV > 0$

Soit une compression le volume de gaz diminue et on a :  $dx > 0$   $dV < 0$

On peut alors définir le travail élémentaire pour une transformation au cours de laquelle le système "fluide" reste dans un état proche d'un état d'équilibre thermodynamique interne :

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{x} = (P_{ext}A\vec{x}) \cdot (dx\vec{x}) = P_{ext} \cdot Adx = -P_{ext}dV \quad (2)$$

Le volume  $Adx$  balayé par le piston est en effet l'opposé de la variation de volume  $dV$  du gaz et il convient d'être attentif au signe !  $\delta W$  est équivalent à l'énergie mécanique fournie au système par le milieu extérieur.

→  $\delta W > 0$  : compression ( $dV < 0$ ), le milieu extérieur cède de l'énergie au système.

→  $\delta W < 0$  : détente ( $dV > 0$ ), le système cède de l'énergie.

Si on note temporairement  $\delta W'$  le travail des forces de pression reçu par le gaz seul, alors le théorème de l'énergie cinétique appliqué au piston s'écrit sur un petit déplacement :

$$dE_c = -P_{ext}dV + (-\delta W') + \delta W_{frottement} \quad (3)$$

Le travail du gaz sur le piston est l'opposé du travail  $\delta W'$  du piston sur le gaz. On a aussi le travail des forces de frottement mécanique dans le déplacement du piston contre l'enceinte. Alors on peut écrire :

$$\delta W' = -P_{ext}dV - dE_c + \delta W_{frot} \quad (4)$$

On peut supposer une absence de frottement et de plus considérer un déplacement quasi statique pour que  $dE_c = 0$  ce qui entraîne également  $P_{ext} = P$  où  $P$  est la pression du gaz. Alors on peut écrire :

$$\delta W' = -P_{ext}dV = -PdV \quad (5)$$

Le travail reçu par le piston est intégralement transféré au gaz. Ces hypothèse définissent les transformations mécaniquement réversibles.

Ainsi si on considère une transformation entre deux états d'immobilité du piston avec  $\delta W_{frot} = 0$  à  $P_{ext} = cste$ , on a alors :

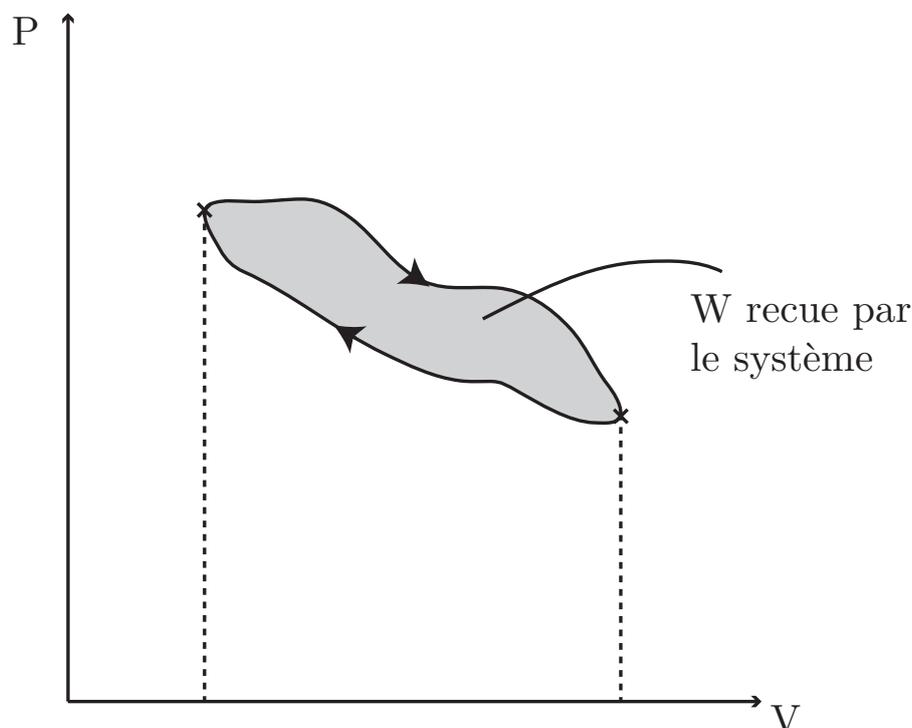
$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext}dV = -P_{ext}(V_2 - V_1) \quad (6)$$

Si on considère maintenant une transformation mécaniquement réversible, alors  $P_{ext} = P$  et on a :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (7)$$

On remarque que le travail est fonction du chemin suivi !

On peut tracer par exemple la pression  $P$  en fonction du volume  $V$  dans le diagramme de Clapeyron.



Rq : Si le cycle est parcouru dans le sens des aiguilles d'une montre alors  $W < 0$  et on dit que le cycle est moteur. Mais dans tous les cas l'aire équivaut à  $|W|$ .

## 1.2 Chaleur

On note la chaleur  $Q$ . Elle correspond à un échange d'énergie entre le système et le milieu extérieur à l'échelle microscopique. → elle correspond à une variation du désordre microscopique (excitation/vibration des molécules).

→ lié à la température sachant que la chaleur de peut passer du système le plus chaud au système le plus froid.

Sa dimension est le Joule ( $J$ ).

Cette énergie est transmise par les trois processus d'échange thermiques : rayonnement, conduction et convection.

On peut distinguer trois cas :

- si  $Q > 0$  le système reçoit de la chaleur du milieu extérieur
- si  $Q < 0$  le système cède de la chaleur au milieu extérieur
- si  $Q = 0$  le système n'échange pas de chaleur on dit qu'il est adiabatique, le système est isolé thermiquement.

$Q$  dépend aussi du chemin suivi (d'où la notation  $\delta Q$ ).

Cette quantité de chaleur va dépendre du système considéré : fluide, solide ; c'est à dire sa capacité à réagir à ce qu'on lui fait subir et aussi en fonction des conditions du milieu extérieur.

Pour traduire cette capacité du système on utilise des coefficients appelé capacité calorifique. On sait qu'un transfert de chaleur vers un système s'accompagne généralement d'un changement de température. Dans certains cas cette variation de température est proportionnelle à  $Q$ .

### Considérons une transformation réversible :

La chaleur  $Q$  absorbée par un système thermodynamique monophasé de composition constante peut être exprimée en fonction de la température  $T$  et du volume  $V$  selon :

$$\delta Q = C_V dT + l dV \quad (8)$$

avec,

- $C_V$  la capacité thermique isochore ( $J/K$ ). Elle représente la chaleur absorbée par le corps à volume constant rapportée à la variation de température du corps engendrée par cette transformation (pas dans la leçon mais  $C_V = T (\partial S / \partial T)_V$ ).
- $l$  est le coefficient calorimétrique de dilatation ( ou chaleur latente de dilatation isotherme), grandeur intensive exprimée en  $Pa$  et représente la chaleur absorbée par le corps à température constante rapportée à la variation de volume du corps engendrée par cette transformation (pas dans la leçon mais  $l = T (\partial S / \partial V)_T$ ).

On a pour une transformation isochore ( $V = cste$ ) :

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C_V . dT \quad (9)$$

La chaleur  $Q$  absorbée par un système thermodynamique monophasé de composition constante peut être exprimée en fonction de la température  $T$  et de la pression  $P$  selon :

$$\delta Q = C_P dT + h dP \quad (10)$$

avec,

- $C_P$  la capacité thermique isobare, grandeur extensive exprimée en  $J/K$ . Elle représente la chaleur absorbée par le corps à pression constante rapportée à la variation de température du corps engendrée par cette transformation (pas dans la leçon mais  $C_P = T (\partial S / \partial T)_P$ ).

- $h$  le coefficient calorimétrique de compression (anciennement chaleur latente de compression isotherme), grandeur extensive exprimée en mètre cube,  $m^3$ . Il représente la chaleur absorbée par le corps à température constante rapportée à la variation de pression du corps engendrée par cette transformation (pas dans la leçon mais  $h = T (\partial S / \partial P)_T$ ).

On a pour une transformation isobare ( $P = cste$ ) :

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C_P \cdot dT \quad (11)$$

Ces deux coefficients correspondent à la quantité d'énergie qu'il faut fournir à un matériau pour augmenter sa température de  $1K$ .

ex : eau à 14.5 degrés à pression atmosphérique  $C_p = 4.18 J.K^{-1}$

On peut également les écrire sous forme massique ou bien molaire :

$$C_v = mc_v \text{ et } C_p = mc_p \text{ ou } C_v = nc_{vm} \text{ et } C_p = nc_{pm}$$

Dans le cas d'un gaz parfait, ces deux coefficients sont reliés par la relation de Mayer :

$$C_p - C_v = nR \quad (12)$$

Pour un gaz quelconque on peut aussi définir un exposant adiabatique :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (13)$$

Ainsi pour un gaz parfait on a les relations suivantes :

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1} \text{ et } C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

$$\text{Relation générale de Mayer : } C_P - C_V = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,n} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n}$$

### 1.3 Énergie

On note l'énergie interne d'un système  $U$ . Considérons un système composé d'une multitude de particules. Alors on définit  $U$  comme étant la somme de :

- l'énergie cinétique microscopique totale des particules (dépendant notamment de l'agitation thermique et donc de la température)
- l'énergie potentielle totale d'interaction entre les particules du système

Cette relation s'écrit :

$$U = E_c^{int} + E_p^{int} \quad (14)$$

La grandeur  $U$  est une grandeur extensive ( $U + U = 2U$ ), elle est définie par les variables d'état ( $P, V, T$ ), et c'est une fonction d'état.

Si on considère maintenant l'énergie externe. Celle-ci va dépendre de l'environnement dans lequel on se trouve (gravitation pour la Terre, champ électrostatique...). On va alors également avoir une énergie potentielle et cinétique.

On peut alors écrire l'énergie totale comme étant :

$$E = U + E_c + E_p \quad (15)$$

Dans le cas d'une transformation,  $U$  est définie à l'état initial et à l'état final.

→ sa variation ne dépend pas du chemin suivi

→ on note alors  $\Delta U = U_f - U_i$

On a pu voir comment on pouvait décrire un système grâce à trois variable énergétique que sont le travail, la chaleur et l'énergie interne. Mais comment fait on pour les relier entres elles et surtout sous quelles conditions on peut les relier !

## 2. Premier principe de la thermodynamique

Le 1er principe de la thermodynamique décrit le bilan des échanges d'énergie d'un système avec son milieu environnant.

Alors on sait que l'énergie totale d'un système s'écrit :

$$E = U + E_c + E_p \quad (16)$$

Cette variable ne dépend pas du chemin suivi. On peut alors écrire :

$$\Delta E = E_f - E_i = \Delta(U + E_c + E_p) \quad (17)$$

Si le système que l'on étudie est isolé on a  $E = cste$ . De plus si l'on se place dans un système qui est "purement" thermodynamique, c'est à dire macroscopiquement au repos dans le référentiel d'étude, alors son énergie cinétique macroscopique et son énergie potentielle dans le champ de force extérieur ne varient pas. Le premier principe s'écrit sous la forme simplifiée à partir de ces hypothèses :

$$\Delta E = \Delta U \quad (18)$$

Selon le premier principe de la thermodynamique, lors de toute transformation, il y a conservation de l'énergie. Dans le cas des systèmes thermodynamiques fermés, il s'énonce de la manière suivante :

" Au cours d'une transformation quelconque d'un système fermé, la variation de son énergie est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, par transfert thermique (chaleur) et transfert mécanique (travail). "

Ainsi en faisant le bilan on voit que les deux façon de transférer de l'énergie sont le travail  $W$  et la chaleur  $Q$ . On a alors :

$$\Delta E = W + Q \quad (19)$$

Il existe donc une fonction d'état  $U$  tel que :

$$\Delta U = W + Q \quad (20)$$

Pour une transformation élémentaire (infinitésimale) on écrit :

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (21)$$

On note  $d$  car  $U$  est une fonction d'état. Le travail  $W$  et  $Q$  ne sont pas des formes d'énergie mais des façon de transférer de l'énergie d'où la notation  $\delta$ .

Cette équation s'applique entre deux moments d'équilibre.

Si on revient avec les expressions de  $\delta Q$  et  $\delta W$  on peut écrire l'énergie interne pour une transformation réversible :

$$dU = \delta Q + \delta W = C_V dT + (l - P) dV \quad (22)$$

En écrivant la forme différentielle de l'énergie interne :

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (23)$$

On en déduit alors que :

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

$$l = P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$
(24)

Si l'on adopte à présent une description de l'état du système basée sur  $T$  et  $P$  pour une transformation réversible, on a :

$$dU = \delta W + \delta Q = C_P dT + l dP - P dV$$
(25)

Afin de ramener à deux variables indépendantes, on introduit une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie  $H$  :

$$H = U + PV$$
(26)

Ainsi on obtient :

$$dH = C_P dT + (h + V) dP$$
(27)

On en déduit alors :

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

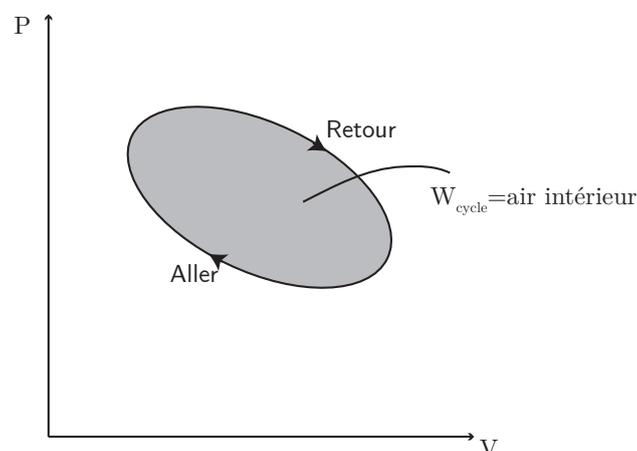
$$h = -V + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$$
(28)

L'enthalpie est mieux adaptée que l'énergie interne au traitement de problèmes dans lesquels l'état du système est décrit à partir de  $T$  et  $P$ . On a pu voir comment on pouvait relier les variables  $W$ ,  $U$  et  $Q$ . Mais dans quelle mesure peut-on s'en servir dans notre quotidien et comment ? C'est ce que l'on va voir avec deux applications courantes.

## 3. Applications

### 3.1 Cycle d'Otto

Définition d'un cycle : c'est une courbe fermée dans le plan  $(P, V)$ .



En général le cycle est approximé par une succession de transformation caractéristique. Le cycle permet d'étudier des machines de tailles finies et ainsi permet de réduire la taille des machines connaissant leurs gamme optimal de fonctionnement. Le cycle d'Otto est un cycle proche de celui des moteurs deux temps (cyclomoteur, tondeuse ...).

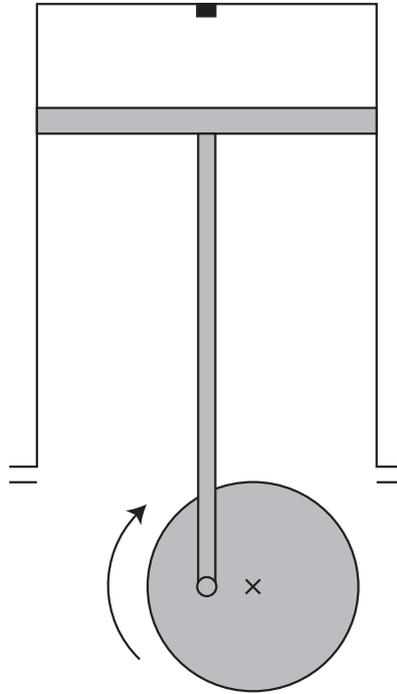


FIGURE 2 – *Principe moteur*

A chaque tour il y a combustion et donc apport de chaleur et production de travail.

Détails des phases :

- Phase 0-1 ou 1er temps : c'est la phase d'admission de l'air, la soupape d'admission s'ouvre, un peu de combustible (essence vaporisée) est aussi aspirée. A la fin de cette phase, la soupape d'admission se ferme et on travaille avec l'air enfermé à la température  $T_1$  ;
- Phase 1-2 : le piston remonte et le gaz est comprimé, la phase est rapide et comme les échanges thermiques sont lents, la transformation est adiabatique (cas idéal), on la suppose en général aussi quasi-statique et donc isentropique ;
- Phase 2-3 : explosion, à cet instant une étincelle provoque l'explosion du mélange, il y a accroissement de la pression par l'explosion, à volume constant car le piston n'a pas le temps de réagir (cas idéal) ;
- Phase 3-4 : détente et effet moteur, l'air chauffé se détend en repoussant le piston et en fournissant un travail ( $\delta W = -PdV < 0$ ), on l'idéalise par une transformation isentropique ;
- Phase 4-1 : la soupape d'échappement s'ouvre, la pression interne retombe instantanément à la pression atmosphérique (donc à volume constant), puis le piston remonte en repoussant l'air restant (retour à 0).

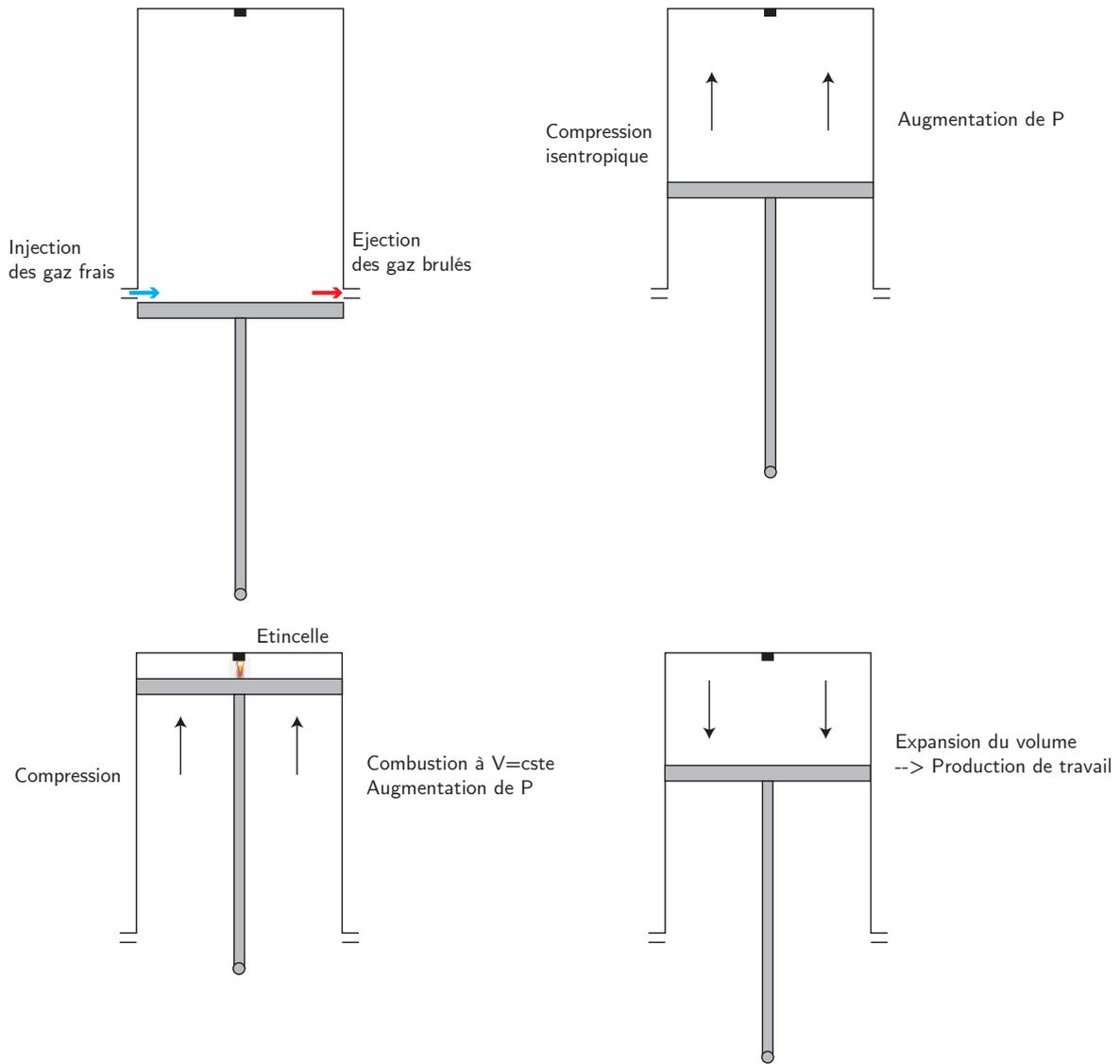


FIGURE 3 – Cycle Otto

On peut tracer ce cycle sur un diagramme  $(P, V)$  :

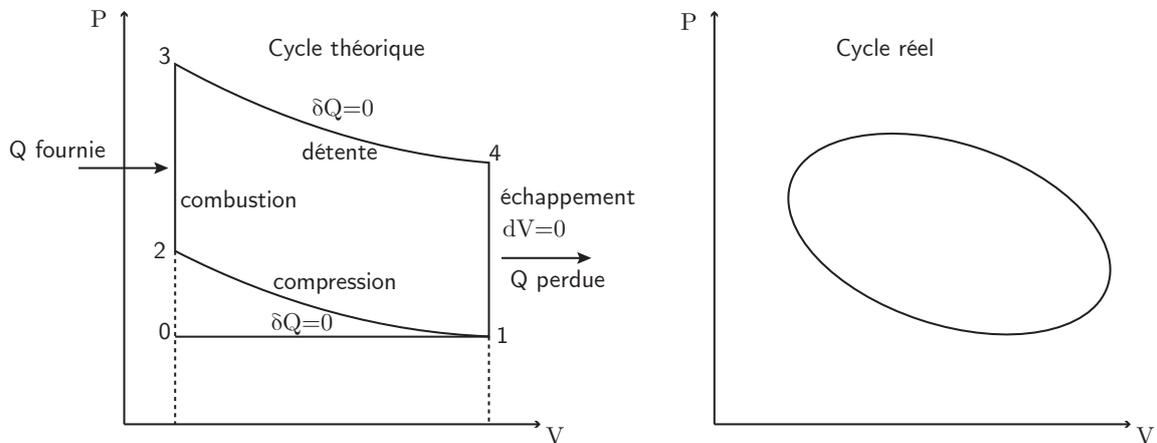


FIGURE 4 – Cycle Otto théorique et réel

On peut ainsi pour chaque chemin calculer le travail et la quantité de chaleur :

1→2

$$Q_{1-2} = 0 \quad (29)$$

2→3

$$Q_{2-3} = Q_c = nc_V(T_3 - T_2) \quad (30)$$

3→4

$$Q_{3-4} = 0 \quad (31)$$

4→1

$$Q_{4-1} = Q_f = nc_V(T_1 - T_4) \quad (32)$$

On sait que pour un cycle on a la relation :  $\Delta U = 0$ . Ainsi en développant on peut écrire que, d'après le premier principe :

$$\Delta U = Q + W = 0 \quad (33)$$

D'où,

$$W = -Q \quad (34)$$

Si on fait la somme des travaux on obtient

$$W_c = nc_v(T_3 - T_2 + T_1 - T_4) \quad (35)$$

On définit le rendement comme étant :

$$\eta = \frac{|W_c|}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \quad (36)$$

En utilisant la relation de Laplace pour les gaz parfait :  $PV^\gamma = cste$ , on obtient puisque les transformations 1 – 2 et 3 – 4 sont isentropiques, et en considérant que le mélange air/carburant est un fluide parfait, on a :

$$\begin{aligned} \frac{T_3}{T_4} &= \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{1}{\alpha}\right)^{\gamma-1} \\ \frac{T_1}{T_2} &= \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \alpha^{\gamma-1} \end{aligned} \quad (37)$$

Avec  $\alpha = V_2/V_1$  le rapport de compression. On a pour un moteur essence  $\alpha = 10$  et pour un diesel  $\alpha = 10$ . Finalement on obtient en remplaçant dans la formule du rendement :

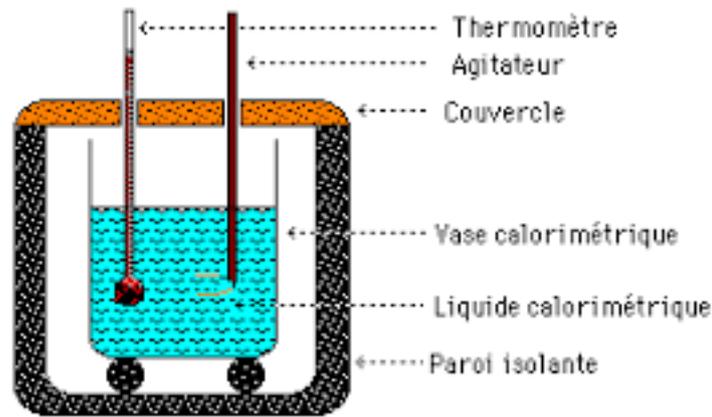
$$\eta = 1 - \frac{1}{(\alpha)^{\gamma-1}} \quad (38)$$

En général on a un rendement de l'ordre de 30%

## 3.2 Calorimétrie

### MANIP

Un calorimètre est un outils qui permet de mesurer les échanges de chaleur entre deux corps pour en déduire leur capacité thermique, ou bien la chaleur latente du à un changement d'état ou par réaction chimique. Le plus fréquemment utilisé est le calorimètre de Berthelot.



Nous avons une enceinte isolante pour limiter les échanges avec le milieu extérieur → adiabatique. L'agitateur permet d'homogénéiser la température. On a également à notre disposition un thermomètre pour faire le suivi de la température du système au cours du temps.

Pour procéder à la mesure on place un échantillon de masse  $m_{ech}$  qui est à la température de la pièce  $T_{ech}$  et de capacité  $C_{ech}$ , dans l'eau de masse  $m_{eau}$ , de capacité  $C_i$  et à la température du calorimètre  $T_i$ . La transformation est à pression constante ne l'oublions pas !

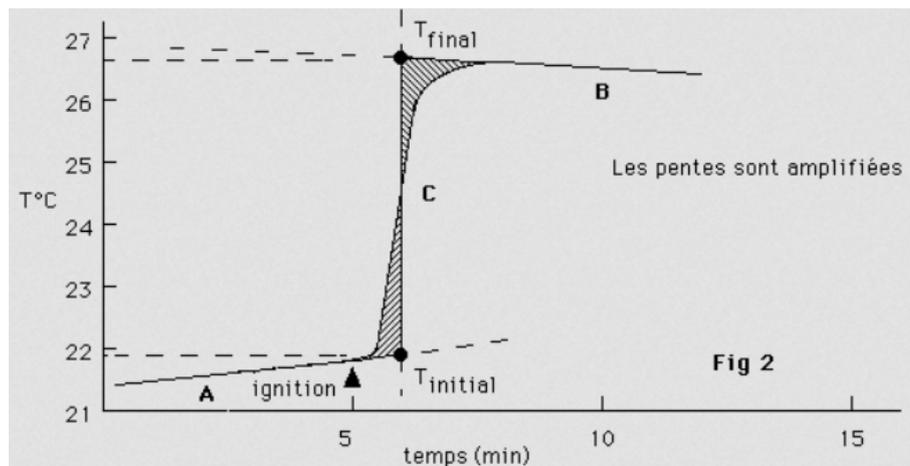


FIGURE 5 – Température au cours du temps dans le calorimètre

Les zones hachées représentent les pertes par convection du calorimètre. Souvent on fait une compensation de température entre les pertes du haut et du bas sur le graphe.

On va considérer pour ce cas ci que l'ensemble  $\{vase + thermomtre + agitateur\}$  se comporte thermiquement comme une masse d'eau équivalente appelée la valeur en eau du calorimètre que l'on note  $\mu$  (kg). Elle est mesurée au préalable lors d'essais d'étalonnage. En supposant que l'isolation du calorimètre est parfaite alors on peut écrire le bilan des énergies internes en appliquant le 1er principe de la thermo :

$$\Delta U_{cal} + \Delta U_{eau} + \Delta U_{ech} = 0 \quad (39)$$

D'où,

$$\mu c_{eau}(T_f - T_i) + m_{eau}c_{eau}(T_f - T_i) + m_{ech}c_{ech}(T_f - T_{ech}) = 0 \quad (40)$$

Finalement on peut en déduire la capacité thermique massique de notre échantillon :

$$c_{ech} = \frac{c_{eau}(\mu + m_{eau})(T_i - T_f)}{m_{ech}(T_f - T_{ech})} \quad (41)$$

## Conclusion

On a pu voir dans cette leçon comment on pouvait relier, à travers une équation d'énergie, donner par le 1<sup>er</sup> principe de la thermo, le travail, la chaleur et l'énergie interne. On a pu également voir comment on peut utiliser ce principe pour déterminer des grandeurs utiles dans la vie de tous les jours comme le rendement ou bien des capacités calorifiques. Cependant le premier principe n'est pas à lui seul suffisant pour décrire les évolutions de systèmes thermodynamiques. En effet, un second principe est nécessaire pour prévoir le sens d'évolution des systèmes, et la thermodynamique statistique permet de connaître l'état macroscopique d'un système grâce à la connaissance qu'a le physicien sur les particules qui le compose.