

Licence Science de la Mer et de l'Environnement

Physique Générale

Chapitre 11 :Premier principe de la thermodynamique

1 – La thermodynamique

C'est la synthèse entre la mécanique et la chaleur. Le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation, il conduit à considérer la chaleur comme une forme de travail que l'on exprime en Joules.

La grandeur fondamentale de la thermodynamique est la température.

2 – Langage et raisonnement en thermodynamique

Un système st un ensemble de corps limités par des surfaces ou parois. Tout ce qui n'appartient pas au système est le milieu extérieur. Ce n'est pas le reste de l'univers, mais ce qui est en dehors et en contact avec lui.

3 –Echange de travail et de chaleur entre un système et le milieu extérieur

3.1 Echange de travail

Le système exerce sur certains points du système des forces appelées forces extérieures.

L'échange de travail entre le système et le milieu extérieur est mesuré en grandeur et en signe par le travail W des forces extérieures

a) Si $W > 0$, le milieu extérieur a fourni du travail au système, ou le système a reçu du travail.

b) Si $W < 0$, le milieu extérieur a reçu du travail du système, ou le système a fourni du travail.

Cas d'un système cylindrique avec un piston soumis à une pression P_0 .

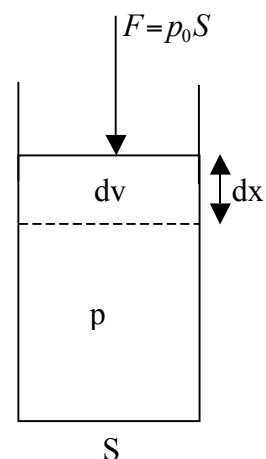
Soit S la section du cylindre, dx le déplacement

Quand $dx > 0$ le volume diminue, donc $dv < 0$

$$dW = Fdx = p_0 S dx = -p_0 dv$$

$$\text{Si } \Delta v = v_2 - v_1, \text{ on a } W = \int_{v_1}^{v_2} -p_0 dv = -p_0(v_2 - v_1) = -p_0 \Delta v$$

La relation ci-dessus : $W = -p_0 \Delta v$ se généralise pour toutes les formes de volumes.



3.2 Echange de chaleur

Ces échanges s'effectuent à travers une paroi conductrice de chaleur. Le milieu extérieur fournit de la chaleur au système, ou reçoit de la chaleur suivant que la température du milieu extérieur est plus élevée ou plus basse que celle du système.

On compte >0 la chaleur fournie par le milieu extérieur, ou reçue par le système, et <0 , la chaleur reçue par le milieu extérieur ou fournie par le système.

Un système est thermodynamiquement isolé s'il l'est à la fois mécaniquement et thermiquement.

4 - Conclusion

Nous allons dans ce chapitre et les suivants envisager des transformations d'un système qui évolue d'un état initial à un état final. Nous ne nous préoccupons pas de décrire les états intermédiaires du système.

Nous établirons un bilan thermodynamique des échanges de travail W et de chaleur Q entre le système et le milieu extérieur.

5 - Equivalence de la chaleur et du travail

Nous allons considérer les transformations qui ne reçoivent que de la chaleur ou du travail.

Cas où $W>0$ et $Q=0$

Par exemple, les frottements quand une voiture freine dans une descente. On transforme l'énergie cinétique produite par la force de gravitation en chaleur : $W>0$. Mais on pourrait chauffer les disques des freins de la même manière en apportant de la chaleur $Q>0$.

La quantité de chaleur Q est équivalente au travail W .

$$J = \frac{W}{Q}$$

Cette relation est vraie quelle que soit la méthode de mesure.

$J=4,185 \text{ Joules/calorie}$

Par exemple la chaleur massique de l'eau à 15°C est 1000cal/kg/K, soit 4185 J/kg/K

6 - Enoncé du premier principe de la thermodynamique

Le bilan thermodynamique $W+Q$ des échanges entre un système et le milieu extérieur a la même valeur pour toutes les transformations qui conduisent le système du même état initial au même état final.

Pour deux transformations ayant les mêmes débuts et fins :

$$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2$$

$[W+Q]_A^B = \text{Cte}$ quel que soit le chemin suivi. Seuls compte les états initiaux et finaux.

7 - Enoncé particulier pour un système cyclique

Dans une transformation cyclique : $B=A$, donc $[W+Q]_A^B = 0$

Dans ce cas, $W = -Q$

Les échanges de travail et de chaleur avec le milieu extérieur sont égaux et de signes contraires. Si le système a reçu du travail, il a fourni de la chaleur et inversement.

8 – Energie interne d'un système

Par définition, la variation d'énergie interne ΔU_A^B du système entre l'état initial A et l'état final B s'écrit :

$$\Delta U_A^B = [W + Q]$$

On définit U comme étant l'énergie interne du système telle que :

$$U_B - U_A = \Delta U_A^B = [W + Q]$$

On constate que l'énergie interne n'est définie qu'à une constante près. Ceci est similaire à l'énergie potentielle en mécanique.

9 – Premier principe et mouvement perpétuel

Un mouvement perpétuel tel qu'un moteur serait un système ayant un fonctionnement cyclique qui fournirait du travail au milieu extérieur sans recevoir de chaleur. Le premier principe déclare qu'un tel appareil est utopique.

10 – Expression différentielle du premier principe

Soient deux états A et A' infiniment voisins :

$$dU = U_{A'} - U_A$$

$$dU = dW + dQ$$

11 – Application du premier principe à des cas particuliers

11.1 Systèmes thermodynamiquement isolés

Il n'y a aucun échange avec le milieu extérieur, ni travail, ni chaleur. Donc :

$$dW = 0, dQ = 0 \text{ d'où } dU = 0$$

L'énergie interne d'un système thermiquement isolé est constante.

11.2 Système mécaniquement isolé

Les forces extérieures ne travaillent pas donc $dW = 0$: Donc

$$dU = dQ \text{ et de même } \Delta U = \Delta Q$$

11.3 Système soumis aux seules forces de pression extérieure constante : Enthalpie

Cette fonction est très importante, car dans de nombreux cas particuliers en chimie, nous travaillons à la pression atmosphérique constante.

Dans ce cas :

La pression extérieure $p_0 = Cte$ d'où

$$dW = -p_0 dv = -d(p_0 v)$$

$$dU = dQ + dW = dQ - d(p_0 v)$$

$$dQ = dU + d(p_0 v) = d(U + p_0 v)$$

$$dQ=d(U+p_0v)$$

On introduit la fonction enthalpie : $H=U+p_0v$

Il s'en suit que $dQ=dH$ et $\Delta Q=\Delta H$

Comme pour l'énergie interne, l'enthalpie est définie à une constante près.

L'échange de chaleur dans une transformation à pression constante est égal à la variation d'enthalpie du système, et ne dépend que des état initial et final.

11.4 Système thermiquement isolé-transformation adiabatique

Il n'y a pas d'échange de chaleur, donc $dQ=0$, il s'en suit que :

$$dU=dW \quad \text{et} \quad \Delta U=\Delta W$$

Le travail échangé dans une transformation adiabatique mesure la variation d'énergie interne du système et ne dépend que des extrémités de la transformation.