

- Premier principe de la thermodynamique
 - Premier principe
 - Etude de différentes transformations

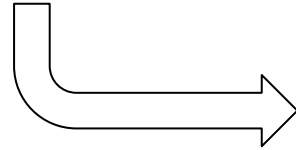


- 1 Premier principe de la thermodynamique.
- 2 Etudes de quelques transformations classiques.

Attention: Cours difficile.

- Echanges d'énergie (Cours travail élémentaire et chaleur élémentaire)
 - Macroscopique : travail (W)
 - Microscopique : chaleur (Q)

δW et δQ ne sont pas des différentielles totales exactes.



Que faire ?



- **Proposition** : la *somme* des échanges *macroscopiques* + *microscopiques* (= $W + Q$) est indépendante du chemin utilisé.

- $W + Q$ indépendant du chemin utilisé (= quantité **conservative**)

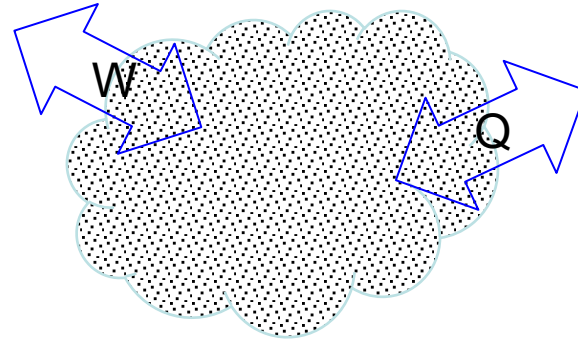
Chemin = suite des transformations effectuées pour aller d'un état initial à un état final

- $(W + Q)$ est une fonction d'état (= énergie interne U ?)
- $d(W + Q) = \delta W + \delta Q$ est une différentielle totale exacte

- $E_{\text{mécanique}} = \text{Cst}$
 - $dE_{\text{mécanique}} = 0$
 - $dE_{\text{mécanique}} = \delta W_{\text{Forces nonconservatives}}$
- Forces conservatives
- Dépend du chemin

- La chaleur, Q = l'énergie à ajouter à W pour que l'énergie totale soit conservative
- $E_{\text{totale}} = W + Q$ est indépendant du chemin utilisé
- $dE_{\text{totale}} = \delta W + \delta Q$ différentielle totale exacte

- **Proposition** : la *somme* des échanges *macroscopiques* + *microscopiques* ($= W + Q$) est indépendante du chemin utilisé.



Le premier principe de la thermodynamique *postule* que si on compte *toutes* les formes d'énergie (microscopiques et macroscopiques) alors l'énergie *totale* est *conservée* .

C'est à dire il n'y a pas *création* d'énergie. L'énergie ne peut être que *échangée* entre le système et l'extérieur.

Mayer résumera le postulat selon une sentence attribuée à Parménide d'Élée (Παρμενίδης) : *ex nihilo, nihil fit*.



Julius Robert von Mayer
1814 - 1878

Rappel : conservation (ou pas) de l'énergie mécanique.
Cours de mécanique, vu au 1^{er} semestre

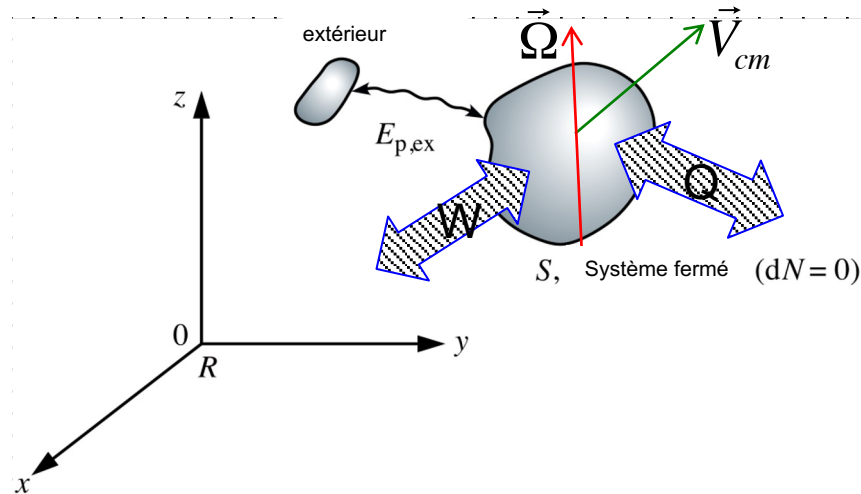
$$\frac{d}{dt}(E_{\text{méc.}}) = \frac{d}{dt}(E_{\text{cin.}}^{\text{mac.}} + E_{\text{pot.}}) = P_{\text{forces non conservatives}}$$

L'énergie mécanique est *conservée* si toutes les forces sont *conservatives*.

- Exemples vus dans le cours de mécanique de forces non conservatives :
 - Force de frottement → chaleur
 - Si de l'énergie mécanique entre ou sort du système
 - ...

Le premier principe de la thermodynamique *postule*¹ que si on compte *toutes* les formes d'énergie (macroscopiques **et microscopiques**) alors l'énergie *totale* est *conservative*.

¹ C'est un postulat qui généralise la conservation de l'énergie mécanique. On *ne peut pas* le démontrer à partir des théorèmes de la mécanique.



- Soit E_c^M , l'énergie cinétique macroscopique du système par rapport au référentiel R.
- Le système est soumis à des actions extérieures avec une énergie potentielle $E_{p,ex}$ (c'est par exemple la force de gravitation).

Pour tout système *fermé*, on peut définir une fonction des variables d'état U , *extensive*, nommée *énergie interne*, telle que l'**énergie totale**, E , soit *conservative* (Mayer 1845).

$$E = E_{\text{cin.}}^{\text{mac.}} + E_{\text{pot. forces ext.}} + U(P, V, T, \dots)$$

Indépendant des variables d'état
Energies macroscopiques et forces externes.

Fonction des variables d'état
Energies microscopiques et forces internes.

L'énergie interne U correspond à la somme de

- L'énergie cinétique microscopique

$$E_{\text{cin.}}^{\text{mic.}} = \sum_{\text{atomes}} e_{\text{cin.}}^{\text{mic.}}$$

- L'énergie potentielle des forces *intérieures*

$$U_{\text{pot.}}^{\text{int.}} = \sum_{\text{atomes}} u_{\text{pot.}}^{\text{int.}}$$

- Electromagnétiques entre les éléments du système (par exemple molécules polaires)
- Gravitation entre les éléments du système
- Liaisons chimiques
- Nucléaires
- Etc...

Echanges d'énergie

Les **échanges d'énergie** : sont la somme des échanges (pas d'échange de matière car système *fermé*) :

- *Macroscopique* \Rightarrow le *travail* (W), échange d'énergie engendré par le travail des forces appliquées macroscopiques s'exerçant à la surface du système.
- *Microscopique* \Rightarrow la *chaleur* (Q), on sait que l'on peut aussi échanger de l'énergie par des processus microscopiques.

La chaleur est définie comme l'échange d'énergie microscopique qu'il faut ajouter pour compléter le bilan entre ΔE et W : $\Delta E = W + Q$

Autrement dit : la chaleur échangée est *par définition* la quantité *ad hoc* d'énergie manquante ou excédante dans le travail mécanique pour que l'énergie totale E soit *conservative*. $\Delta E = W + Q$

Les échanges d'énergie élémentaires sont donc le travail élémentaire δW et la chaleur élémentaire δQ .

$$dE = d\left(E_{\text{cin.}}^{\text{mac.}} + E_{\text{pot. forces ext.}} + U\right) = \delta W + \delta Q$$

- Si le système est macroscopiquement au repos, $E_c^M = 0$
- Si le système est soumis à des champs extérieurs négligeables ou constants, $E_{p,\text{ext}} = \text{Cst}$

Si ces deux conditions sont satisfaites alors $\mathbf{E} = \mathbf{U}$ et :

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

- Sauf si *mentionné explicitement*, dans le cours ou les exercices on supposera que le système est macroscopiquement au repos ($E_c^M = 0$) et soumis à des champs extérieurs négligeables ou constants ($E_{p,\text{ext}} = \text{Cst}$) et donc $dE = dU$.

E est une fonction d'état.

Pour un système macroscopiquement au repos et soumis à des champs extérieurs négligeables ou constants. $dE = dU$ est donc une *forme différentielle exacte* qui ne dépend pas du chemin utilisé.

En revanche, δW et δQ dépendent du chemin utilisé.

$$\underbrace{\int_1^2 dU = U_2 - U_1}_{\text{Indépendant du chemin.}} = \underbrace{\int_{C_{1 \rightarrow 2}} \delta W}_{\text{Dépendants du chemin.}} + \underbrace{\int_{C_{1 \rightarrow 2}} \delta Q}_{\text{Dépendants du chemin.}}$$

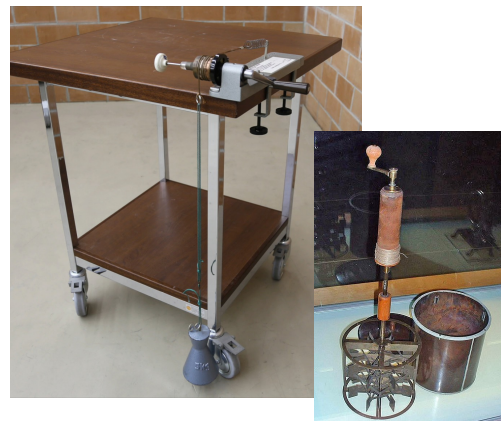
$$\Delta U = Q + W$$

Conséquence importante : Pour calculer ΔU entre 1 et 2 on est libre de choisir le chemin que l'on veut et qui simplifie les calculs.

En résumé :

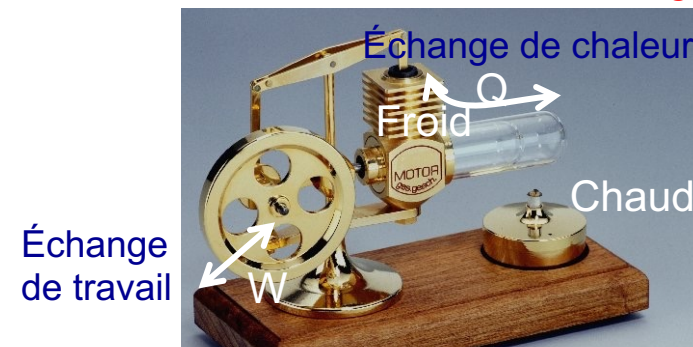
- Le *travail élémentaire* δW est l'énergie échangée sous l'action de *forces extérieures* \Rightarrow C'est un transfert d'énergie à l'échelle *macroscopique* sous une *forme ordonnée*.
- La *chaleur élémentaire* δQ est un transfert d'énergie à l'échelle *microscopique* sous une *forme désordonnée*.

On peut transformer de l'énergie macroscopique en énergie microscopique (agitation des molécules dans un fluide, ou des atomes dans un solide) et réciproquement (un gaz qui chauffe et pousse un piston)



Transformation de travail mécanique en chaleur.

Travail et chaleur sont des *échanges* d'énergie.



On peut convertir un :

- Travail \rightarrow Échange de chaleur
- Échange de chaleur \rightarrow Travail

1

Premier principe de la therm

... Pause ...

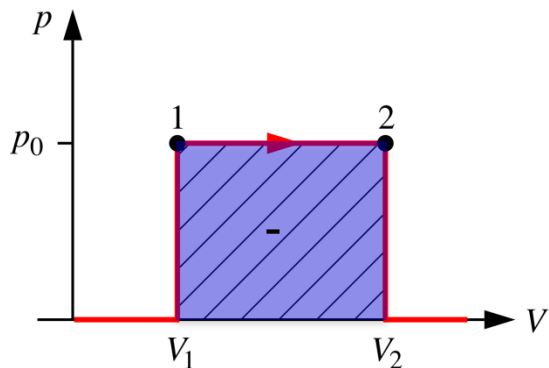


Gary Larson

2

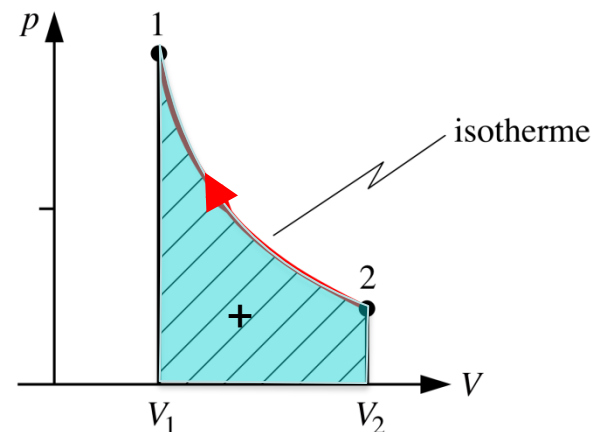
Etudes de quelques transformations classiques.

Travail reçu au cours d'une transformation *quasi-statique*



$$W = \int_1^2 -p dV = -p_0 (V_2 - V_1) < 0$$

Le travail reçu lors d'une transformation correspond à l'aire sous la courbe décrivant cette transformation dans un diagramme p-V (Diagramme de Clapeyron).



$$W = \int_i^f -p dV \quad \begin{array}{l} \text{Pour un gaz parfait} \\ pV = nRT \end{array}$$

$$\begin{aligned} &= - \int_i^f nRT \frac{dV}{V} = -nRT \left[\ln V \right]_{V_2}^{V_1} \\ &= -nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) > 0 \end{aligned}$$

Que peut on dire quand un système décrit un cycle? (*C'est-à-dire quand il revient à son état initial*)

$$\oint dU = 0$$

La variation d'énergie interne est nulle

et donc $W + Q = 0$ ou encore $Q = -W = W_{\text{ext}}$ (pour un cycle)

① Lors d'un cycle, le travail fourni par le système est égal à la chaleur absorbée par le système.

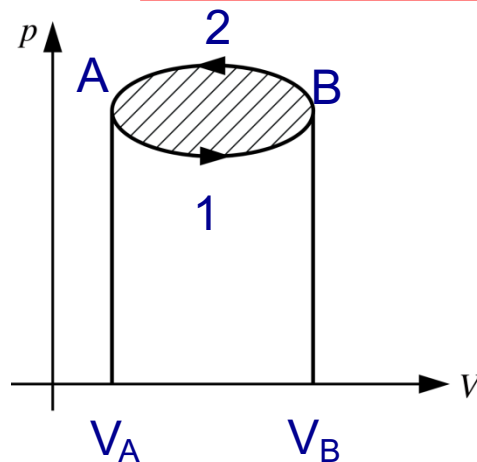
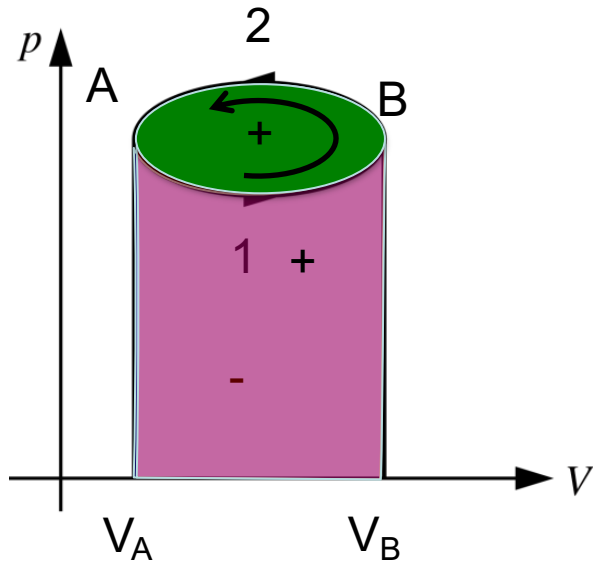


Diagramme de Clapeyron $p(V)$

② Lors d'un cycle, le travail échangé correspond à l'aire à l'intérieur de la courbe décrivant le cycle.

Exercice : Démonstration



- $W_{ABA} = W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow A}$ avec $\delta W = -p dV$
- Parcours 1: $V_B > V_A$ d'où $W_{A \rightarrow B} < 0$
- Parcours 2: $V_A < V_B$ d'où $W_{B \rightarrow A} > 0$
- or $|W_{B \rightarrow A}| > |W_{A \rightarrow B}|$ car $p_2(V) > p_1(V)$
- Finalement, $W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow A} > 0$

Pour un cycle effectué dans le sens **trigonométrique**, le travail reçu par le système est toujours **positif**, $W > 0$: le cycle est un cycle **résistant**.

Pour un cycle effectué dans le sens **horaire**, le travail reçu est **négatif**, $W < 0$: le cycle est un cycle **moteur** ($W_{\text{ext}} = -W > 0$)

1. Transformation *isochore* : $V = \text{cst}$, $\delta W = 0$ pas d'échanges de travail

$$\delta W = 0 \quad (\text{car } dV = 0)$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W = Q$$

La variation d'énergie interne ne dépend que de la chaleur absorbée

2. Transformation *isotherme* : $T = \text{Cst}$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

Pour un gaz parfait, l'énergie interne ne dépend que de la température ($dU = C_v dT$)

$$\Delta U_{T=\text{cst}}^{\text{Gaz parfait}} = Q + W = 0$$

Lors d'une transformation isotherme pour un gaz parfait les échanges de chaleur et de travail sont égaux et opposés, $Q = -W$

3. Transformation isobare : $P = \text{cst}$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad \text{et} \quad W = -p\Delta V$$

4. Transformation adiabatique : $\delta Q = 0$ pas d'échanges de chaleur

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W = W$$

L'énergie interne d'un gaz est une fonction croissante de la température

La température d'un gaz décroît au cours d'une dilatation adiabatique ($W < 0$)

La température d'un gaz augmente au cours d'une compression adiabatique ($W > 0$)

Transformation **adiabatique** ($\delta Q = 0$) et quasi-statique pour un gaz parfait :

1 ^{er} principe	$dU = \delta W + \delta Q = -pdV$	car transf. adiabatique et quasi-statique
1 ^{ère} loi de Joule	$dU = C_v dT$	car gaz parfait

Enthalpie	$dH = Vdp + \delta Q = Vdp$	car transf. adiabatique et quasi-statique
2 nd loi de Joule	$dH = C_p dT$	car gaz parfait

$$C_p dT = Vdp$$

$$C_v dT = -pdV$$

$$\frac{C_p}{C_v} \frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p}$$

$$\gamma \frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p}$$

avec $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ coefficient adiabatique

Transformation **adiabatique** ($\delta Q = 0$) et quasi-statique pour un gaz parfait :

- On intègre:

$$\gamma \frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$\gamma \ln V = -\ln p + cte$$

$$\ln p + \ln V^\gamma = cte$$

$$\ln(pV^\gamma) = cte$$



Pierre Simon de Laplace
1749 - 1827

- soit

$$pV^\gamma = Cst$$

Loi de Laplace

or $pV = nRT$ donc $p = nRT/V$ ou bien $V = nRT/p$

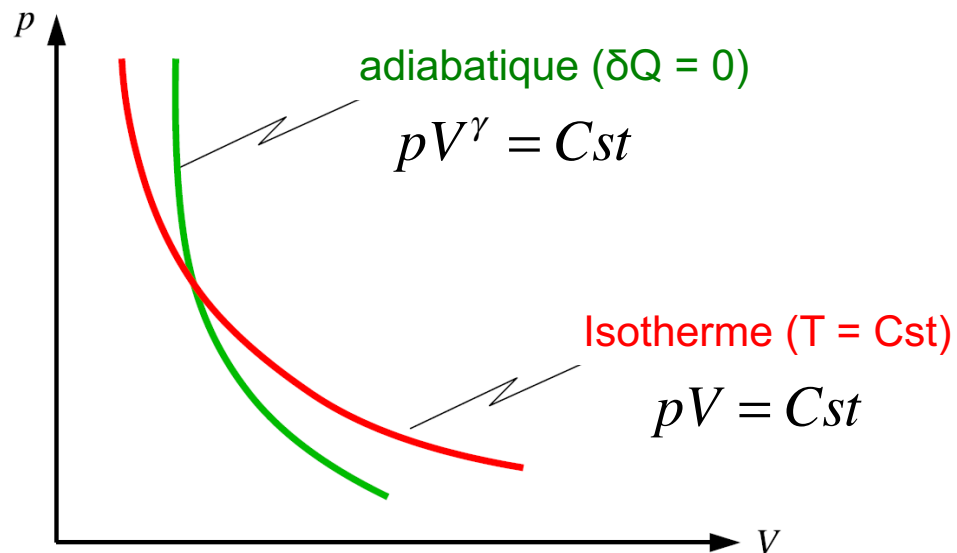
- finalemt

$$TV^{\gamma-1} = Cst$$

ou bien

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = Cst$$

Isotherme et **adiabatique**
pour un gaz parfait :



Compression isotherme

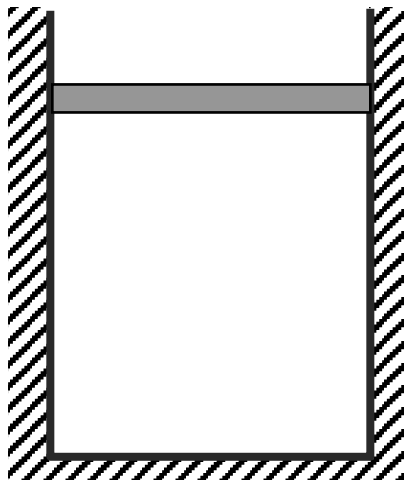
- $\Delta U = C_v \Delta T$ $T = \text{cte} \Rightarrow dU = 0$
- P augmente car $pV = nRT \Rightarrow p = nRT \times 1/V$
- $dU = 0 = \delta Q + \delta W \Rightarrow \delta Q = -\delta W = pdV$
- Compression donc $\delta W > 0$ et $\delta Q < 0$

Le système perd de la chaleur

Compression adiabatique

- $\delta Q = 0 \Rightarrow dU = \delta W$
 - Compression donc $\delta W > 0 \Rightarrow dU > 0$
 - $dU = C_v dT$
- La température augmente**
- P augmente plus vite que dans le cas isotherme car $p = nRT \times 1/V$ et $T \uparrow$ et $V \downarrow$

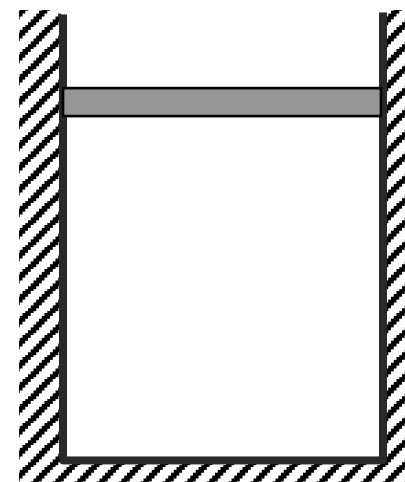
Compression adiabatique d'un gaz parfait: quasi-statique et hors équilibre

État initial: p_1, V_1, T_1 p_2, V_2, T_2

Transformation quasi-statique

- Adiabatique $\Rightarrow \delta Q = 0$
- Quasi-statique : p est définie $\Rightarrow pV^\gamma = \text{cte} = p_1 V_1^\gamma$
- 1^{er} principe: $dU = \delta Q + \delta W = -pdV$
- $\delta W = - (p_1 V_1^\gamma) dV/V^\gamma$

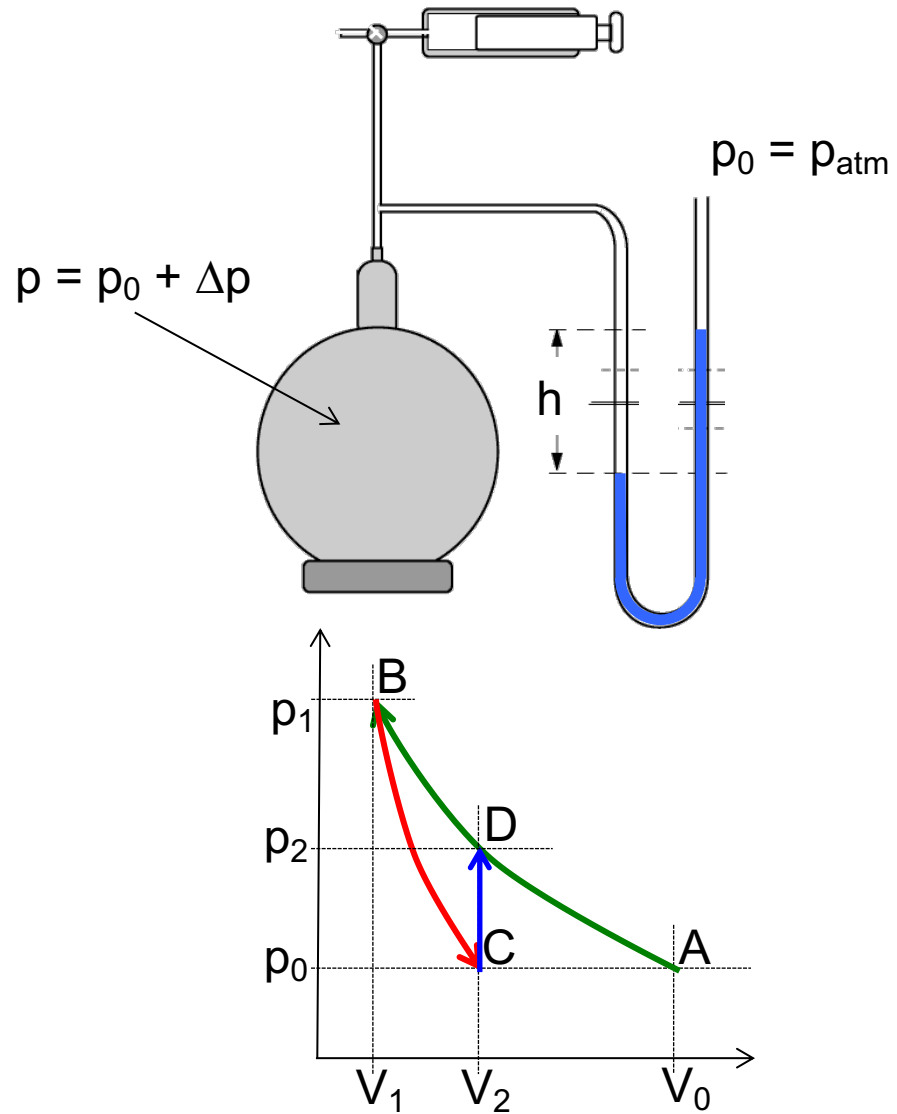
$$W_{\text{quas}} = \frac{p_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} \left[\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right] = \frac{p_1}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma V_2 - V_1 \right] = C_v (T_2 - T_1)$$

 p_2', V_2, T_2'

Transformation hors équilibre

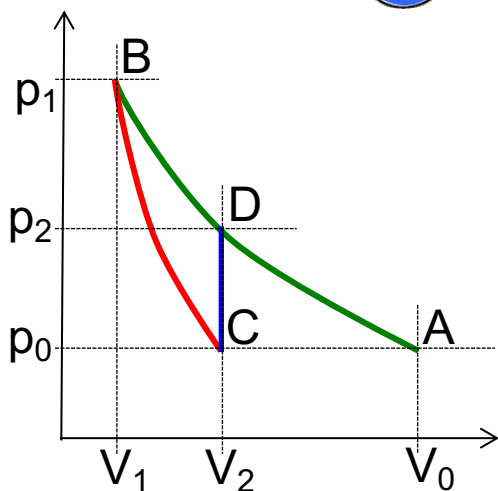
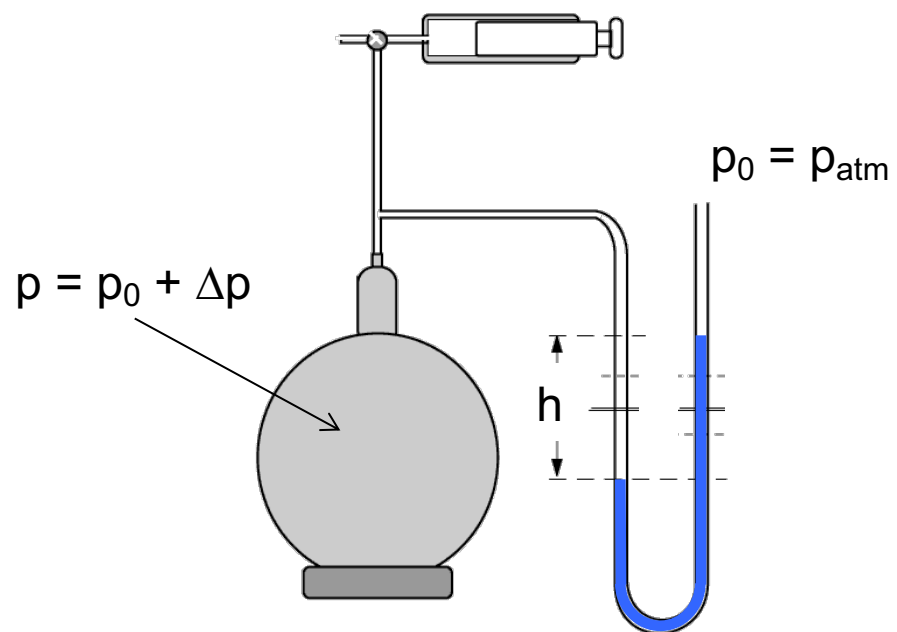
- Adiabatique $\Rightarrow \delta Q = 0$
- Hors équilibre : p gaz est non définie
- $\delta W = - p_{\text{ext}} dV$
- 1^{er} principe: $dU = \delta Q + \delta W = - p_{\text{ext}} dV$

$$W = p_{\text{ext}} [V_1 - V_2] = C_v (T_2' - T_1) \quad (\text{si } p_{\text{ext}} = \text{cte})$$



- $p - p_0 = \rho \cdot g \cdot h$
- $\Delta p = \rho \cdot g \cdot h$
- $\Delta p \propto h$
- $\Delta p \ll p_0$

- 1 Compression isotherme, p augmente, p_1
- 2 Détente adiabatique de p_1 à p_0 , T diminue
- 3 Réchauffement isochore, T et p augmentent



1 **Compression isotherme AB**, p augmente, p_1

$$p_0 V = p_1 V_1 = nRT_0 \quad p_1 = p_0 + \Delta p_1$$

2 **Détente adiabatique BC** de p_1 à p_0 , T diminue

$$p_1 V_1^\gamma = p_0 V_2^\gamma$$

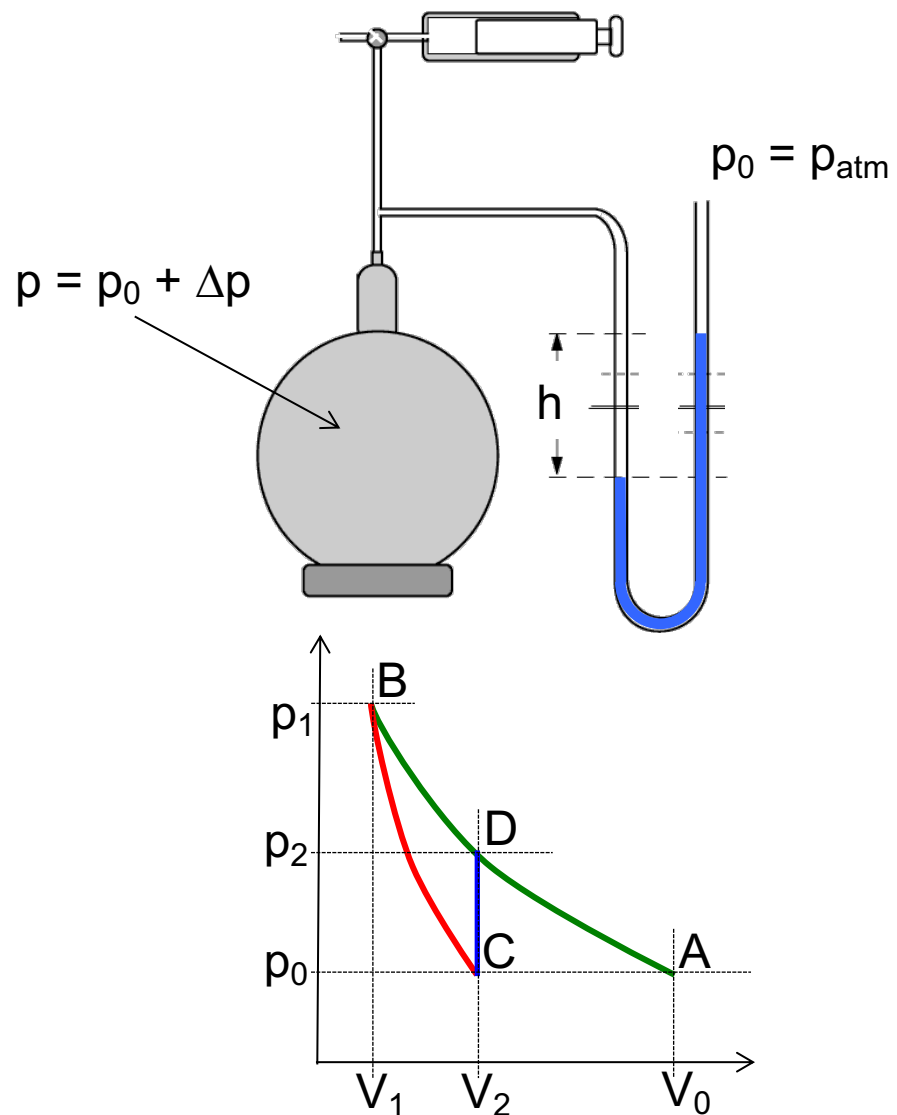
3 **Réchauffement isochore CD**, T et p augmentent

$$p_2 V_2 = nRT_0 \quad p_2 = p_0 + \Delta p_2$$

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$$

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma = \frac{p_1}{p_0} \quad \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^\gamma = \frac{p_1}{p_0}$$

$$\left(\frac{p_0 + \Delta p_1}{p_0 + \Delta p_2}\right)^\gamma = \frac{p_0 + \Delta p_1}{p_0}$$



Gaz monoatomique $\gamma = 5/3 = 1,67$
 Pour l'air, gaz diatomiques $\gamma = 7/5 = 1,4$

$$\left(\frac{p_0 + \Delta p_1}{p_0 + \Delta p_2} \right)^\gamma = \frac{p_0 + \Delta p_1}{p_0}$$

$$\left(\frac{p_0 + \Delta p_1}{p_0 + \Delta p_2} \right)^\gamma = \left(\frac{1 + \frac{\Delta p_1}{p_0}}{1 + \frac{\Delta p_2}{p_0}} \right)^\gamma \approx \frac{1 + \gamma \frac{\Delta p_1}{p_0}}{1 + \gamma \frac{\Delta p_2}{p_0}}$$

$$\frac{1 + \gamma \frac{\Delta p_1}{p_0}}{1 + \gamma \frac{\Delta p_2}{p_0}} \approx \left(1 + \gamma \frac{\Delta p_1}{p_0} \right) \left(1 - \gamma \frac{\Delta p_2}{p_0} \right) \approx 1 + \gamma \frac{\Delta p_1}{p_0} - \gamma \frac{\Delta p_2}{p_0}$$

$$1 + \gamma \frac{\Delta p_1}{p_0} - \gamma \frac{\Delta p_2}{p_0} \approx \frac{p_0 + \Delta p_1}{p_0} = 1 + \frac{\Delta p_1}{p_0}$$

$$\gamma \Delta p_1 - \gamma \Delta p_2 \approx \Delta p_1$$

$$\gamma = \frac{\Delta p_1}{\Delta p_1 - \Delta p_2} = \frac{h_1}{h_1 - h_2}$$

Expérience :

$$\gamma = \frac{\dots\dots}{\dots\dots - \dots\dots} =$$

Exercice : Complétez (à la maison) le tableau suivant pour un *gaz parfait* et des transformations *quasi-statiques* :

	Isobare	Isochore	Isotherme	Adiabatique
Définition	$P = \text{cst}$			
Loi d'évolution	$\frac{V}{T} = \text{Cst}$			
Travail échangé	$W = -P\Delta V$ $= -nR\Delta T$			
Chaleur échangée	$Q = \Delta U + P\Delta V$ $= \Delta H = C_p\Delta T$			

Note : Il n'est pas nécessaire de connaître ces résultats par cœur, mais être capable de les retrouver rapidement doit être un calcul de routine.

1

Premier principe de la thermodynamique

$$E_{\text{totale}} = Q + W = E_{\text{cinétique}}^{\text{macroscopique}} + E_{\text{pot. forces extérieures}} + U(\{\text{variables d'états}\})$$

Pour tout système fermé, on peut définir une fonction d'état, énergie interne U , extensive, telle que l'énergie totale soit *conservative*.

2

Echanges d'énergie

- *Macroscopique et ordonnée* : travail (W)
- *Microscopique et désordonnée* : chaleur (Q)
- $dU = \delta W + \delta Q$

3

Pour calculer ΔU entre deux états on est libre de choisir *le chemin que l'on veut*

4

Lors d'un **cycle**, le travail fourni correspond à l'aire à l'intérieur de la courbe décrivant le cycle dans un diagramme $p(V)$

5

- Pour un cycle effectué dans le sens **trigonométrique**, le travail reçu W par le système est toujours **positif** ($W > 0$).
- Si le parcours est effectué dans le sens **horaire**, le travail reçu W est **négatif** ($W < 0$) : le cycle est un cycle **moteur** ($W_{\text{ext}} = -W > 0$).

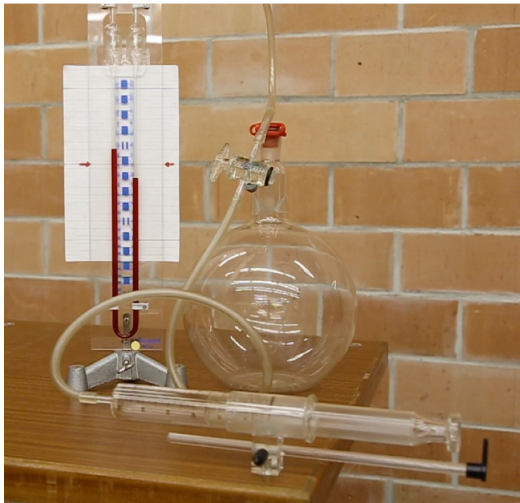
6

Transformations :

- **Quasi-statique**
- **Isochore** $V = \text{cst}$, $\delta W = 0$ si le travail n'est dû qu'aux forces de pression
- **Isotherme** $T = \text{cst}$, pour un gaz parfait : $dU = 0$
- **Isobare** $P = \text{cst}$, $\delta Q = dH$ si le travail n'est dû qu'aux forces de pression
- **Adiabatique** $\delta Q = 0$, pour un gaz parfait : $PV^\gamma = \text{cst}$, $\gamma = C_p/C_v$

Expériences auditoires EPFL : auditoires-physique.epfl.ch

Chaine YouTube : www.youtube.com/channel/UC4htKGfCRRkFylqAo8DGocg



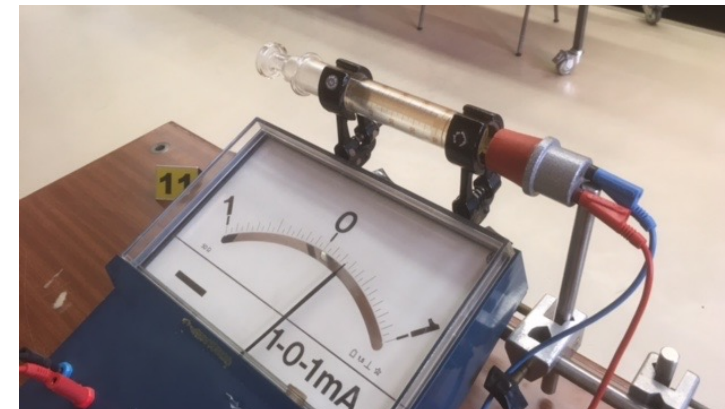
Détermination de γ
Expérience de Clément-Desormes



Pression atmosphérique



Moteur thermique



Compression et détente adiabatique

