

Le premier principe de la thermodynamique

I À la recherche d'une grandeur conservative

1) Exemple d'expérience

Pendule oscillant dans une pièce isolée remplie d'air.

2) Energie totale

Définition et calcul avec l'exemple d'un ballon d'Hélium qui s'élève dans l'air.

3) Le premier principe

Enoncé.

Remarques :

- Cas d'un système isolé.
- Distinction travail / transfert thermique et différents modes de transfert thermique
- ΔE ou ΔU
- Convention de signe de Q et W
- Pourquoi ne doit on jamais écrire ΔQ ou ΔW
- Formulation infinitésimale du premier principe

II Des transformations modèles

Définition d'une transformation thermodynamique.

- Transformation isochore : volume constant (système dans une enceinte fermée aux parois fixes et indéformables)
- Transformations isobares et monobares
 - Isobare : la pression à l'intérieur du système est définie à chaque instant et constante au cours du temps ($P = cte$)
 - Monobare : $P_{ext} = cte$
 - Exemple de transformation isobare (et donc monobare) : chauffage lent avec piston mobile (contre pression atmosphérique).
Exemple de transformation monobare mais pas isobare : détente brutale contre pression atmosphérique.
- Transformations isothermes et monothermes
 - Isotherme : la température à l'intérieur du système est définie à chaque instant et constante au cours du temps ($T = cte$)
 - Monotherme : la température à l'extérieur du système est constante au cours du temps ($T_{ext} = cte$).
 - Notion de "thermostat" : système dont la température reste quasi-constante même s'il reçoit ou cède de la chaleur. Idéalement, sa capacité thermique devrait être infinie. En pratique, il suffit qu'elle soit très grande devant celles des systèmes avec lesquels il échange de la chaleur. Exemple : caillou chaud jeté dans un lac, fleuve pour le refroidissement d'une centrale nucléaire, air pour moteur de voiture...

- Exemple de transformation isotherme (compression très lente avec parois diathermanes) et de transformation monotherme (compression brutale avec parois diathermanes)
- Transformations adiabatiques : aucun transfert thermique : $Q = 0$. Nécessite que les parois du système soient calorifugées (comment faire des parois calorifugées : utiliser un bon isolant thermique...). Cas des transformations très rapides.
- Transformations quasi-statiques : très lente, passant par une succession d'états d'équilibre. P et T définies à chaque instant pour le système. Remarque : les transformations isothermes et isobares sont forcément quasi-statiques.
- Transformations réversibles : on peut "revenir en arrière" en changeant infinitésimalement les contraintes extérieures (et on passera exactement par les mêmes états intermédiaires). Exemple : on tend légèrement un élastique (réversible). On déchire une feuille de papier (irréversible).
Les transferts thermiques entre un corps chaud et un corps froid sont toujours irréversibles. Les frottements et autres phénomènes dissipatifs sont toujours irréversibles.
Réversible \Rightarrow quasi-statique mais la réciproque n'est pas vraie. Par exemple, une compression quasi-statique ne sera pas réversible si le piston subit des frottements.
Pour qu'une transformation soit réversible, il faut qu'à chaque instant, le système soit à l'équilibre avec l'extérieur, donc $P = P_{ext}$ et $T = T_{ext}$.

III Le travail des forces de pression

Intro : il faut pouvoir calculer W . La plupart du temps dans les machines thermiques, ce sont les forces de pression (exercées sur un piston) qui travaillent.

1) Expression du travail

Schéma.

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

Cas d'une évolution non infinitésimale.

Cas d'une évolution réversible.

Exemples de calcul :

- Evolution monobare
- Evolution isotherme réversible

Exercice d'application : détente brutale adiabatique

2) Interprétation graphique du travail en coordonnées de Clapeyron

3) Cas d'une transformation isochore

IV Transformations monobares et enthalpie

1) La fonction d'état "enthalpie"

On a vu que $Q = \Delta U$ pour une transformation isochore. En fait, les transformations isochores sont relativement peu fréquentes tandis que les transformations *monobares* le sont beaucoup plus (à $P =$

P_{atm} par exemple). Ainsi, on aimerait trouver une nouvelle fonction d'état (H) telle que $Q = \Delta H$ pour une transformation monobare.

Considérons une transfo monobare ($P_{ext} = cte$) entre deux états d'équilibre thermodynamique (1) et (2) et calculons Q .

2) Capacité thermique à pression constante C_p

a) Définition générale

b) Cas des gaz parfaits

Question : Combien vaut γ pour un GP monoatomique ou diatomique ?

Loi de Laplace.

Exercice d'application : détente adiabatique réversible.

c) Cas des phases condensées

3) Enthalpies de changement d'état

Exercice d'application : fonte d'un glaçon dans un calorimètre.