Premier principe de la thermodynamique

I Notion d'énergie et de travail

1er Exemple : la chute d'un corps :

Reprenons l'expérience de la chute d'un corps dans le vide. Considérons un axe $(0\,;z)$ vertical dirigé vers le haut, et lâchons, sans vitesse initiale, une masse ponctuelle d'une altitude z_0. Notons v la vitesse acquise à un temps t pour lequel l'altitude atteinte est z, nous avons, en notant g_0, l'accélération de la pesanteur, les lois du mouvements :

$$\begin{cases} v = g_0\, t \\ h = z_0 - z = \dfrac{1}{2}\, g_0\, t^2 \end{cases}$$

En éliminant le temps dans les équations, on en déduit :

$$\begin{cases} t = \dfrac{v}{g_0} \\ h = \dfrac{1}{2}\, g_0 \left(\dfrac{v}{g_0}\right)^2 = \dfrac{1}{2}\,\dfrac{v^2}{g_0} \end{cases}$$

De la seconde relation, multipliée par la masse m, on déduit :

$$\boxed{\frac{1}{2}\, m\, v^2 = m\, g_0\, h}$$

Cette relation entre vitesse acquise et hauteur de chute, et qui ne fait pas apparaître explicitement le temps, est à la base du concept d'énergie et de travail.

Elle fait apparaître une quantité à gauche qui est proportionnelle à la masse et au carré de la vitesse, appelée **énergie cinétique**, et une quantité à droite, qui est le produit d'une force par un déplacement, appelée **travail**.

Notons alors que par différence entre deux instants t_1 et t_2 successifs, nous avons par différence :

$$\frac{1}{2}\, m\, v_2^2 - \frac{1}{2}\, m\, v_1^2 = m\, g_0\, (h_2 - h_1) = m\, g_0\, (z_1 - z_2)$$

Ce qui, en séparant dans les deux membres ce qui concerne chacun des instants, donne :

$$\boxed{\frac{1}{2}\, m\, v_2^2 + m\, g_0\, z_2 = \frac{1}{2}\, m\, v_1^2 + m\, g_0\, z_1}$$

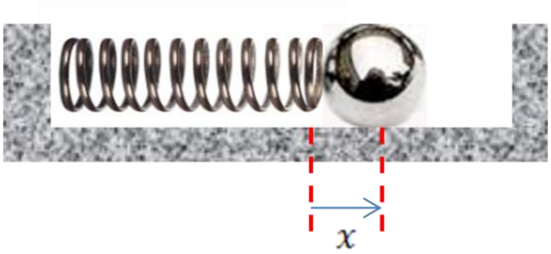
Cette égalité fait apparaître un principe de conservation, celle d'une quantité appelée **énergie mécanique**, somme de deux termes :

$$\boxed{E_{meca} = \frac{1}{2}\, m\, v^2 + m\, g_0\, z}$$

Le premier terme est l'énergie cinétique de la masse en mouvement, le second est l'énergie cinétique supplémentaire qu'elle aurait si elle chutait encore de l'altitude z à l'altitude 0. Cette dernière énergie est appelée naturellement **énergie potentielle de pesanteur**.

L'énergie mécanique est donc la somme d'une énergie cinétique et d'une énergie potentielle.

2 ème exemple : le système masse-ressort :



Soit un ressort de raideur k auquel est accrochée une masse ponctuelle m. Les équations du mouvement conduisent, en notant x l'abscisse du centre d'inertie de la masse, l'origine étant prise à sa position d'équilibre, et v sa dérivée temporelle, à :

$$m \frac{dv}{dt} = -k\, x$$

Soit en multipliant par la vitesse v :

$$m\, v \frac{dv}{dt} = -k\, x\, v$$

Mais puisque :

$$v = \frac{dx}{dt}$$

nous en déduisons :

$$\frac{d\left(\frac{1}{2} m\, v^2\right)}{dt} = -\frac{d\left(\frac{1}{2} k\, x^2\right)}{dt}$$

Soit en passant tout dans le membre de gauche :

$$\frac{d\left(\frac{1}{2} m\, v^2 + \frac{1}{2} k\, x^2\right)}{dt} = 0$$

Là encore, une quantité appelée énergie mécanique, somme de l'énergie cinétique et d'une **énergie qualifiée de potentielle élastique** se conserve :

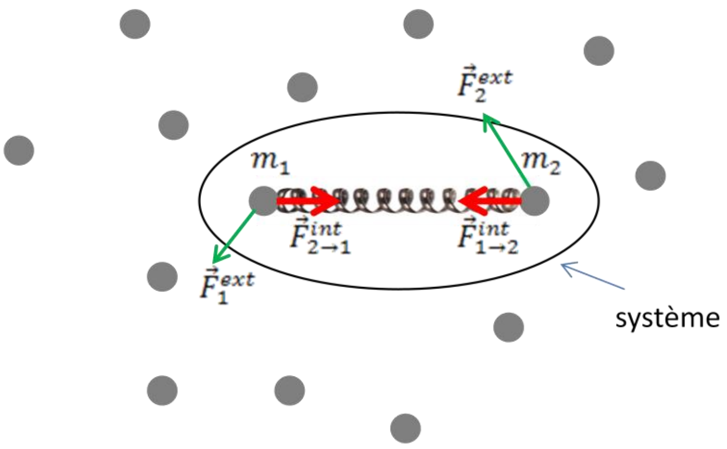
$$E_{meca} = \frac{1}{2}\, m\, v^2 + \frac{1}{2} k\, x^2$$

3 ème exemple : le système de deux particules :

Soient deux particules m_1 et m_2 soumises à une force d'interaction modélisée par l'action d'un ressort de raideur k. Notons M_1 et M_2, les positions instantanées des centres d'inertie de ces particules, $L = M_1M_2$ la longueur du ressort et L_0 sa longueur lorsqu'il est au repos.

Notons :

- $\vec{F}_1^{ext}$ =résultante des forces extérieures agissant sur la particule 1 (force gravitationnelle par exemple, force électrique due à des particules environnantes)
- $\vec{F}_2^{ext}$ =résultante des forces extérieures agissant sur la particule 1
- $\vec{F}_{2\to1}^{int}$ = force intérieure exercée par la particule 2 sur la particule 1
- $\vec{F}_{1\to2}^{int}$ = force intérieure exercée par la particule 1 sur la particule 2
- $\vec{v}_1$ = vecteur vitesse de la particule 1 dans un référentiel Galiléen
- $\vec{v}_2$ = vecteur vitesse de la particule 2 dans un référentiel Galiléen
- $\overrightarrow{M_1M_2} = L\,\vec{u}_{1\to2}$



La seconde loi de Newton, appliquée à chaque particule, s'écrit :

$$\begin{cases} \vec{F}_1^{ext} + \vec{F}_{2\to1}^{int} = m_1 \dfrac{d\vec{v}_1}{dt} \\ \vec{F}_2^{ext} + \vec{F}_{1\to2}^{int} = m_2 \dfrac{d\vec{v}_2}{dt} \end{cases}$$

En faisant un produit scalaire avec les vecteurs vitesse, nous obtenons :

$$\begin{cases} \vec{F}_1^{ext} \cdot \vec{v}_1 + \vec{F}_{2\to1}^{int} \cdot \vec{v}_1 = m_1 \dfrac{d\vec{v}_1}{dt} \cdot \vec{v}_1 \\ \vec{F}_2^{ext} \cdot \vec{v}_2 + \vec{F}_{1\to2}^{int} \cdot \vec{v}_2 = m_2 \dfrac{d\vec{v}_2}{dt} \cdot \vec{v}_2 \end{cases}$$

Soit par sommation :

$$\vec{F}_1^{ext} \cdot \vec{v}_1 + \vec{F}_2^{ext} \cdot \vec{v}_2 + \vec{F}_{2\to1}^{int} \cdot \vec{v}_1 + \vec{F}_{1\to2}^{int} \cdot \vec{v}_2 = m_1 \frac{d\vec{v}_1}{dt} \cdot \vec{v}_1 + m_2 \frac{d\vec{v}_2}{dt} \cdot \vec{v}_2$$

Or nous avons pour les forces intérieures au système :

$$\vec{F}_{2\to1}^{int} = -\vec{F}_{1\to2}^{int}$$

Nous en déduisons :

$$\boxed{\vec{F}_1^{ext} \cdot \vec{v}_1 + \vec{F}_2^{ext} \cdot \vec{v}_2 + \vec{F}_{1\to2}^{int} \cdot (\vec{v}_2 - \vec{v}_1) = \frac{d\left(\frac{1}{2} m_1\, v_1^2 + \frac{1}{2} m_2\, v_2^2\right)}{dt}}$$

D’autre part :

$$\vec{F}_{1\to2}^{int} = -k\,(L - L_0)\,\vec{u}_{1\to2}$$

Et :

$$\vec{v}_2 - \vec{v}_1 = \frac{d\overrightarrow{M_1M_2}}{dt} = \frac{d(L\,\vec{u}_{1\to2})}{dt} = \frac{dL}{dt}\vec{u}_{1\to2} + L\frac{d\vec{u}_{1\to2}}{dt}$$

Donc :

$$\vec{F}_{1\to2}^{int} \cdot (\vec{v}_2 - \vec{v}_1) = -k\,(L - L_0)\,\vec{u}_{1\to2} \cdot \left(\frac{dL}{dt}\vec{u}_{1\to2} + L\frac{d\vec{u}_{1\to2}}{dt}\right)$$

$$\vec{F}_{1\to2}^{int} \cdot (\vec{v}_2 - \vec{v}_1) = -\frac{d\left(\frac{1}{2} k\,(L - L_0)^2\right)}{dt} - k\,L(L - L_0)\frac{d\left(\frac{1}{2}\,\vec{u}_{1\to2}{}^2\right)}{dt}$$

Or $\vec{u}_{1\to2}$ est un vecteur de norme unité, donc :

$$\vec{F}^{int}_{1\to 2} \cdot (\vec{v}_2 - \vec{v}_1) = -\frac{d\left(\frac{1}{2}k\,(L-L_0)^2\right)}{dt}$$

Nous sommes donc amenés à définir, comme dans le cas précédent, une énergie potentielle élastique d'interaction entre les deux masses sous la forme :

$$E^{elast}_{p\,1\leftrightarrow 2} = \frac{1}{2}k\,(L-L_0)^2$$

Nous définissons également naturellement, l'énergie cinétique totale instantanée par :

$$E_c = \frac{1}{2}m_1\,v_1^2 + \frac{1}{2}m_2\,v_2^2$$

Nous avons alors la relation :

$$\vec{F}^{ext}_1 \cdot \vec{v}_1 + \vec{F}^{ext}_2 \cdot \vec{v}_2 - \frac{d\left(E^{elast}_{p\,1\leftrightarrow 2}\right)}{dt} = \frac{dE_c}{dt}$$

Soit, en passant le terme d'énergie potentielle dans le membre de l'énergie cinétique :

$$\vec{F}^{ext}_1 \cdot \vec{v}_1 + \vec{F}^{ext}_2 \cdot \vec{v}_2 = \frac{d\left(E_c + E^{elast}_{p\,1\leftrightarrow 2}\right)}{dt}$$

Nous définissons ainsi naturellement l'énergie mécanique du système comme somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle, soit :

$$E_{méca} = E_c + E^{elast}_{p\,1\leftrightarrow 2}$$

La relation devient alors :

$$\vec{F}_1^{ext} \cdot \vec{v}_1 + \vec{F}_2^{ext} \cdot \vec{v}_2 = \frac{dE_{méca}}{dt}$$

La quantité figurant dans le membre de gauche est appelée **puissance des forces extérieures**. Si on multiplie la relation par un temps infinitésimal dt, la relation devient :

$$\vec{F}_1^{ext} \cdot \vec{v}_1 dt + \vec{F}_2^{ext} \cdot \vec{v}_2 dt = dE_{méca}$$

La quantité du membre de gauche est alors appelée travail élémentaire des forces extérieures entre les instants t et $t + dt$. On la note (travail = work en anglais) :

$$\delta W^{ext} = \vec{F}_1^{ext} \cdot \vec{v}_1 dt + \vec{F}_2^{ext} \cdot \vec{v}_2 dt$$

Nous avons donc la relation suivante, à la base du développement thermodynamique que va constituer le premier principe :

$$\delta W^{ext} = dE_{méca}$$

II Vers le premier principe

Voyons maintenant comment généraliser le concept précédent à un système de N particules de matière, tel que décrit dans le fichier « systèmes dynamiques généraux ».

Par la même démarche que précédemment, nous pouvons établir une relation de la forme :

$$\boxed{\sum_{i=1}^{N}\left(\vec{F}_i^{ext}\cdot\vec{v}_i\right)+\sum_{(i\,;j)}\vec{F}_{i\to j}^{int}\cdot\left(\vec{v}_j-\vec{v}_i\right)=\frac{d\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{1}{2}m_i\,v_i^2\right)}{dt}}$$

Or il est légitime de penser que les interactions entre particules, y compris au niveau moléculaire ou atomique, sont associées à une énergie potentielle d'interaction de telle sorte que pour tout couple *(i ; j)* de particules on ait :

$$\boxed{\vec{F}_{i\to j}^{int}\cdot\left(\vec{v}_j-\vec{v}_i\right)=-\frac{d\left(E_{p\ i\leftrightarrow j}^{int}\right)}{dt}}$$

Il en découle que :

$$\sum_{i=1}^{N}\left(\vec{F}_i^{ext}\cdot\vec{v}_i\right)=\frac{d\left(\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{1}{2}m_i\,v_i^2\right)+\sum_{(i\,;j)}E_{p\ i\leftrightarrow j}^{int}\right)}{dt}$$

Nous qualifierons donc d'énergie interne, la quantité :

$$\boxed{\boldsymbol{U=\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{1}{2}m_i\,v_i^2\right)+\sum_{(i\,;j)}E_{p\ i\leftrightarrow j}^{int}}}$$

Et de puissance des forces extérieures la quantité :

$$\boldsymbol{P^{ext} = \sum_{i=1}^{N} \left(\vec{F}_i^{ext} \cdot \vec{v}_i \right)}$$

La relation s’écrit :

$$\boldsymbol{P^{ext} = \frac{dU}{dt}}$$

Autrement dit :

La puissance des forces extérieures est égale à la dérivée de l’énergie interne.

Voyons en alors une formulation en terme de variation, en intégrant la relation entre deux instants successifs t_1 et t_2.

$$\int_{t_1}^{t_2} P^{ext}(t)dt \; = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dU}{dt} dt \; = U(t_2) - U(t_1)$$

Le premier membre noté $W^{ext(micro)}$est appelé travail des forces extérieures (attention, il s’agit d’une vue microscopique).

Nous avons donc :

$$W^{ext(micro)} = \Delta U$$

Autrement dit :

Le travail des forces extérieures vues d’un point de vue microscopique (on pourrait même dire nanoscopique puisque allant jusqu’à l’échelle des molécules et atomes) est égal à la variation d’une fonction appelée énergie interne.

.

III Le premier principe de la thermodynamique

Existence d'une fonction d'état énergie interne :

Etant donné un système formé de particules matérielles**,** il est caractérisé à tout instant par une **énergie interne** notée U. Cette énergie interne est une **fonction d'état**, c'est-à-dire qu'elle ne dépend que de paramètres macroscopiques du système.

Ainsi, pour un gaz, les paramètres macroscopiques étant le nombre de moles de ce gaz, le volume, la température et la pression, mais cette dernière étant dépendante des autres, nous avons :

$$U = f(n, V, T)$$

Autrement dit, si les paramètres macroscopiques ne changent pas au cours du temps, l'énergie interne conserve la même valeur.

Evolution d'un système

Considérons un système pour lequel le travail des forces entre deux instants est :

$$W^{ext(micro)} = \int_{t_1}^{t_2} P^{ext}(t)dt = \int_{t_1}^{t_2} \sum_{i=1}^{N} \left(\vec{F}_i^{ext} \cdot \vec{v}_i\right) dt$$

Le travail des forces extérieures se scinde alors en deux :

- Un travail observable à un niveau macroscopique noté W^{ext} et qui fait par exemple se déplacer la surface frontière du système avec le milieu extérieur
- Un travail qui transfère de l'énergie mécanique microscopique qui se traduit en agitation des atomes ou molécules (mouvement du centre d'inertie autour de position moyennes ou oscillations internes). Ce travail noté Q est appelé chaleur. C'est un échange d'énergie.

Le premier principe se complète ainsi :

Lors de l'évolution d'un système, la variation d'énergie interne est égale à la somme du travail et de la chaleur échangés avec le milieu extérieur.

On le résume ainsi :

$$\boxed{\Delta \boldsymbol{U} = \boldsymbol{W}^{\boldsymbol{ext}} + \boldsymbol{Q}}$$

Le transfert de chaleur s'illustre parfaitement par la mise en contact de deux corps de températures différentes. Aucun travail n'est décelable au niveau macroscopique et cependant le corps le plus froid voit sa température augmenter et le plus chaud baisser, preuve que le premier reçoit de la chaleur du second, ce qui fait augmenter son énergie interne aux dépens de ce dernier.

<u>Exemples de calcul de travail macroscopique :</u>

1) <u>compression rapide d'un gaz</u>

Soit une mole de gaz parfait enfermée dans un récipient et dont la pression peut être ajustée à l'aide d'un piston mobile.

Le récipient en métal assure rapidement un équilibre thermique entre le gaz et le milieu environnant, l'air extérieur, lequel reste à une température fixe T_0 (298 K par exemple).

Le gaz étant initialement à la pression P_0 de l'air extérieur (101 325 Pa par exemple) appliquons une pression constante double $P = 2\,P_0$ de telle sorte à comprimer le gaz en divisant son volume par deux, selon la loi de Mariotte.

Repérons la position du piston den surface S par une abscisse x sur un axe gradué.

Considérons un élément de surface dS à la surface de séparation entre le gaz et le piston. En cet élément, le piston applique sur le gaz une force élémentaire verticale vers le bas d'intensité :

$$df = P\,dS$$

Lorsque le piston se déplace d'une quantité infinitésimale dx, le gaz reçoit donc par cette surface, d'un point de vue macroscopique le travail :

$$\delta^2 W = P\, dS\, dx$$

Soit, pour toute la surface le travail :

$$\delta W = P\, S\, dx$$

Faisons alors apparaître la variation de volume :

$$dV = V(x+dx) - V(x) = \big(V_0 - S\,(x+dx)\big) - (V_0 - S\,x) = -S\, dx$$

Le travail s'écrit alors :

$$\delta W = -P\, dV$$

Le travail total est donc :

$$W = \int_{V=V_0}^{V=V_1} -P\, dV = -P \int_{V=V_0}^{V=V_1} dV = -P\,(V_1 - V_0) = -P\,\Delta V$$

Soit :

$$\boxed{W = -2\, P_0 \left(-\frac{V_0}{2}\right) = P_0\, V_0 = R\, T_0}$$

Or si nous mettons notre main sur le récipient pendant la compression, nous verrions qu'il chauffe, comme une pompe, lorsque nous gonflons un pneu de vélo. Le gaz a donc transféré de la chaleur au milieu extérieur (le récipient métallique qui à son tour va transférer de la chaleur à l'air ambiant.

Nous pourrions d'ailleurs le vérifier plus rigoureusement en plongeant le récipient dans un bac d'eau calorifugé (calorimètre) et en notant l'élévation de température de ce dernier.

Anticipant sur la suite, nous verrons que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température. Aussi dans l'expérience précédente, l'énergie interne du gaz reste la même entre son état initial et son état final. Appliquant le premier principe, nous en déduisons que le travail calculé précédemment correspond à la chaleur transférée.

2) <u>Compression lente d'un gaz</u>

Reprenons l'expérience précédente mais en appliquant la pression progressivement, de telle sorte qu'à tout instant, le gaz puisse se mettre en équilibre thermique avec l'extérieur à la température T_0. Cela peut s'imaginer en déposant des masses infinitésimales sur le piston et attendre que ce dernier se stabilise.

Nous pouvons alors appliquer à tout instant de la transformation la loi des gaz parfaits :

$$P\,V = R\,T_0$$

Soit :

$$P = \frac{R\,T_0}{V}$$

Le travail élémentaire s'écrit alors :

$$\delta W = -P\,dV = -R\,T_0\,\frac{dV}{V}$$

Et le travail total :

$$W = \int_{V=V_0}^{V=V_1} -P\,dV = -R\,T_0\,\int_{V=V_0}^{V=V_1} \frac{dV}{V} = -R\,T_0\,Ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right)$$

Soit finalement :

$$\boxed{W = R\,T_0\,Ln(2) \approx 0{,}7\,R\,T_0}$$

Nous constatons que cette valeur de travail, et donc la chaleur transférée dans le milieu extérieur, est plus faible que dans le cas d'une compression rapide. Nous le savons par expérience qu'il est plus facile de gonfler un pneu en prenant son temps qu'en allant vite. Cette observation sera reprise dans le second principe de la thermodynamique qui traite de l'entropie.