

Chapter 1

Premier principe : l'énergie

1.1 Description des systèmes physiques

Pendant longtemps on a considéré que la chaleur était une grandeur physique à part entière. Par la suite, et après avoir montré que l'électricité, la lumière, la chaleur, la matière etc. étaient différentes formes de l'énergie qui pouvaient se transformer l'une en l'autre, on dut admettre que la chaleur est une forme particulière d'énergie. D'ailleurs, la dissipation d'énergie mécanique, qui se produit par frottement sous forme de chaleur, fait dire que la chaleur est une forme dégradée de l'énergie. Avec l'invention de la machine à vapeur, on a découvert la possibilité de transformer la chaleur en travail, ce qui permit d'établir les premières relations de la thermodynamique reliant les phénomènes thermiques et les phénomènes mécaniques. Initialement, la thermodynamique avait pour objet principal l'étude de la production et de la dégradation d'énergie dans les systèmes mécaniques. Plus tard, elle s'est donnée comme but de créer de nouvelles fonctions qui jouent un rôle analogue à l'énergie en mécanique.

Le mot thermodynamique tirant son origine du mot dynamique (branche de la mécanique qui étudie le mouvement des corps), il semble justifié de commencer ce chapitre par des rappels succincts de mécanique (force, travail, énergie) et par le principe de conservation d'énergie qui est la forme la plus simple du premier principe de la thermodynamique. Une partie du chapitre est consacrée à la description macroscopique des systèmes, à la notion de température et à la définition de termes tels que système, état d'équilibre, transformation... Lorsqu'on réalise une expérience sur un système c'est pour mesurer les propriétés qui sont susceptibles de décrire son état, d'où l'importance de donner un sens précis à chacun de ces termes. Avant de présenter quelques applications du premier principe de la thermodynamique, on fournit également les notions indispensables à la description microscopique des systèmes. On définit, en particulier, ce qu'est l'agitation moléculaire dans un gaz et la part d'énergie qui revient à chaque type de mouvement (translation, rotation, oscillation) afin de donner une interprétation microscopique à la notion de température.

1.1.1 Notions fondamentales de mécanique

Relations entre la force et la masse

La première relation entre la force et la masse repose sur le principe fondamental de la dynamique :

$$\mathbf{F} = m\boldsymbol{\gamma}, \quad (1.1)$$

où \mathbf{F} est la force, m la masse inerte et $\boldsymbol{\gamma}$ ($= d\mathbf{v}/dt$) l'accélération. Le principe fondamental, ou *première loi de Newton*, est une relation de proportionnalité entre la force qui s'exerce sur une particule et son accélération. Il peut également s'écrire en fonction de la quantité de mouvement $m\mathbf{v}$ sous la forme $\mathbf{F} = d(m\mathbf{v})/dt$. Mais il existe une seconde relation entre la force et la masse. C'est la loi de gravitation universelle ou *seconde loi de Newton* qui s'énonce :

$$\mathbf{F} = K \cdot \frac{m_1 m_2}{r^2} \mathbf{u}, \quad (1.2)$$

où \mathbf{u} est un vecteur unitaire de même direction que la force \mathbf{F} . Cette loi traduit le fait que deux particules voisines s'attirent avec une force proportionnelle au produit de leur masse et à l'inverse du carré de leur distance. Si l'on admet que la masse gravitationnelle est la même que la masse inerte, la constante de proportionnalité K , ou *constante de gravitation*, vaut $6,67 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Relation entre le travail et l'énergie potentielle

Lorsqu'une particule, animée d'une vitesse \mathbf{v} , est soumise à une force \mathbf{F} , on définit la *puissance* P par le produit scalaire :

$$P = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v}. \quad (1.3)$$

On définit également le *travail élémentaire* de la force \mathbf{F} , capable de transporter la particule sur la distance $d\mathbf{r} = \mathbf{v}dt$, par l'expression :

$$dW = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v}dt. \quad (1.4)$$

Sous forme analytique, cette expression s'écrit :

$$dW = X \cdot dx + Y \cdot dy + Z \cdot dz, \quad (1.5)$$

avec les composantes¹ du vecteur force \mathbf{F} et du rayon vecteur \mathbf{OM} :

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= X \cdot \mathbf{i} + Y \cdot \mathbf{j} + Z \cdot \mathbf{k} \\ \mathbf{OM} &= x \cdot \mathbf{i} + y \cdot \mathbf{j} + z \cdot \mathbf{k} \\ d\mathbf{r} &= dx \cdot \mathbf{i} + dy \cdot \mathbf{j} + dz \cdot \mathbf{k}. \end{aligned}$$

Lorsque la particule passe d'une position A à une position B en suivant une trajectoire Γ , le travail fourni à la particule pour la transporter de A à B correspond à la circulation du vecteur force \mathbf{F} le long de la courbe :

$$W_{A \rightarrow B} = \int_{\Gamma} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}. \quad (1.6)$$

¹ \mathbf{i} , \mathbf{j} et \mathbf{k} sont les trois vecteurs unitaires d'un trièdre orthonormé direct.

En général le travail dépend de la trajectoire empruntée par la particule, mais si la force n'est fonction que de la position (et non de la vitesse) il en devient indépendant. Dans ce cas, il est possible d'identifier le travail à une fonction scalaire $U(r)$, appelée *énergie potentielle*, que l'on définit conventionnellement à partir de la force au moyen de l'*opérateur gradient* :

$$\mathbf{F} = -\mathbf{grad} U = -\left(\frac{\partial U}{\partial x}\mathbf{i} + \frac{\partial U}{\partial y}\mathbf{j} + \frac{\partial U}{\partial z}\mathbf{k}\right). \quad (1.7)$$

Comme exemple de force ne dépendant que de la position, il y a la force de pesanteur qui agit sur un corps en chute libre. En combinant les relations (1.6) et (1.7), on trouve que le travail à fournir à la particule pour la transporter de A à B s'écrit :

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{\Gamma} \left(\frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy + \frac{\partial U}{\partial z} dz \right).$$

Puisque l'expression $\left(\frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy + \frac{\partial U}{\partial z} dz\right) = dU$ est une *différentielle totale exacte*, l'expression du travail s'écrit directement sous la forme :

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{\Gamma} dU = -(U_B - U_A). \quad (1.8)$$

Il découle de cette expression que la fonction énergie potentielle $U(r)$ ne dépend que de la position initiale et de la position finale, et non du chemin parcouru. On constate que $U(r)$ est définie à une constante près, car il est possible d'ajouter à U_A et à U_B la même quantité sans que le travail $W_{A \rightarrow B}$ n'en soit modifié. Toutefois, par convention, on pose que l'énergie potentielle est nulle lorsque r est infini, soit $U(r \rightarrow \infty) = 0$. De ce fait, le travail nécessaire pour amener une particule de l'infini au point B est simplement :

$$W_{\infty \rightarrow B} = -[U_B - U(r \rightarrow \infty)] = -U_B. \quad (1.9)$$

Notons qu'en thermodynamique, le travail dépend le plus souvent du chemin suivi et pas uniquement de l'état initial et de l'état final.

Relation entre le travail et l'énergie cinétique

Après avoir montré comment, dans certains cas, le travail est lié à l'énergie potentielle, on démontre ici le théorème de l'*énergie cinétique* qui permet de relier le travail à l'énergie cinétique. Pour cela récrivons la relation (1.6) sous la forme suivante :

$$W_{A \rightarrow B} = \int \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = \int_{t_A}^{t_B} m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} \frac{d\mathbf{r}}{dt} dt,$$

où t_A et t_B sont les instants correspondant aux passages de la particule en A et en B . Or, si l'on remarque que :

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right)^2 = \frac{d\mathbf{r}}{dt} \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2},$$

le travail s'écrit encore :

$$\begin{aligned} W_{A \rightarrow B} &= \int \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left[m \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right)^2 \right] dt = \frac{1}{2} \int d(m\mathbf{v}^2) \\ W_{A \rightarrow B} &= \frac{1}{2} m (\mathbf{v}_B^2 - \mathbf{v}_A^2) = T_B - T_A, \end{aligned} \quad (1.10)$$

où $T = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2$ est l'énergie cinétique. La relation (1.10) constitue le théorème de l'énergie cinétique. Il énonce que l'accroissement de l'énergie cinétique de la particule, entre deux instants t_A et t_B , est égal au travail de la force appliquée pendant la durée de l'accroissement.

Principe de conservation de l'énergie

Lorsque la force n'est fonction que de la position, le travail ne dépend que de l'état initial et de l'état final et il peut s'exprimer en fonction de l'énergie potentielle. Dans ce cas, on peut identifier les relations (1.8) et (1.10), soit :

$$\begin{aligned} W_{A \rightarrow B} &= -(U_B - U_A) = T_B - T_A, \\ U_B + T_B &= U_A + T_A. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Par conséquent, lorsque une particule est soumise à une force ne dépendant que de la position, la somme de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique ($U+T$), appelée *énergie mécanique*, reste constante pendant le mouvement. Cela signifie que la variation d'énergie cinétique est compensée, à tout moment, par une variation égale d'énergie potentielle. Par contre, lorsqu'une particule est soumise à une force qui dépend de la position et de la vitesse (particule en chute libre soumise à une force de frottement), on ne peut plus écrire le travail en fonction de l'énergie potentielle. Ainsi,

$$\mathbf{F} \neq -\mathbf{grad} U \quad \text{et} \quad W_{A \rightarrow B} \neq U_A - U_B. \quad (1.12)$$

Dans ce cas, la loi de conservation de l'énergie n'est plus valable, car il se produit une perte d'énergie mécanique due à la dissipation d'énergie par frottement sous forme de chaleur. C'est précisément l'étude de ces phénomènes de dissipation d'énergie qui a permis de considérer la chaleur comme une forme d'énergie et d'élargir le principe de conservation de l'énergie mécanique au premier principe de la thermodynamique.

1.1.2 Description macroscopique des systèmes physiques

Terminologie employée en thermodynamique

Variables d'état. On rencontre dans la nature trois états d'agrégation de la matière qui sont les états solide, liquide et gazeux. Ces trois états sont généralement faciles à observer, même si la frontière qui les sépare l'un de l'autre n'est pas toujours très nette. Ainsi quand on chauffe du verre il se ramollit progressivement et il est impossible d'établir exactement quand il passe de l'état solide à l'état liquide.

A chaque état d'agrégation, il correspond une infinité d'états thermodynamiques qui diffèrent l'un de l'autre par les valeurs de certaines grandeurs physiques. En effet, un état thermodynamique se distingue d'un autre par les valeurs que prennent les principales grandeurs physiques telles que le volume V , la pression p , la température T , la densité d , la fraction molaire x , l'énergie E , la conductivité σ , la viscosité η , l'indice de réfraction n , etc. Ces grandeurs qui caractérisent le système physique étudié sont appelées *variables*

d'état ou *variables thermodynamiques*. Si toutes les variables d'état étaient indépendantes, la description du système serait fastidieuse voire impossible. Heureusement, l'expérience montre qu'il suffit d'un petit nombre de ces grandeurs pour caractériser entièrement le système. *Pour un fluide homogène, on constate que deux grandeurs suffisent* ; on peut ainsi exprimer toutes les autres en fonction de deux variables d'état indépendantes.

Le choix de ces deux variables est théoriquement arbitraire ; cependant celles qui sont le plus couramment utilisées en thermodynamique sont p et V , ou p et T , ou V et T , mais on peut tout aussi bien en utiliser d'autres comme, par exemple, l'énergie interne et l'entropie.

Etats d'équilibre et d'inéquilbre. Il existe des états tels qu'en l'absence d'actions extérieures un système physique peut s'y maintenir indéfiniment : ce sont des *états d'équilibre*. Au contraire, si le système passe spontanément d'un état initial à un autre, on dit que l'état initial est non équilibré. Les actions extérieures susceptibles d'agir sur un système peuvent être de nature mécanique, thermique, électrique... Elles sont généralement toujours présentes dans la nature, aussi dit-on d'un système qui reste insensible à toute action extérieure qu'il est isolé. Par restriction, il peut être isolé seulement mécaniquement, ou thermiquement, ou électriquement...

Un système physique se trouve hors équilibre lorsque les valeurs des grandeurs physiques diffèrent d'un point à l'autre. S'il s'agit de la pression, on dit qu'il existe un gradient de pression dans le système. Lorsque le système est isolé, les pressions s'égalisent après un temps suffisamment long, et le système initialement hors inéquilbre se met en équilibre après un certain temps. C'est un fait d'expérience qu'un système est en état d'équilibre s'il n'est le siège de gradients d'aucune sorte (pression, concentration, température...).

Processus équilibrés et inéquilibrés. La transition d'un système physique soumis à une action extérieure qui passe d'un état initial à un état final par une succession d'états intermédiaires est appelé *processus* ou *transformation*. Si l'état initial, l'état final, et tous les états intermédiaires sont des états d'équilibre, le processus lui-même est équilibré. Tout processus équilibré est *réversible*, c'est-à-dire qu'il peut évoluer à rebours de l'état final à l'état initial, en passant exactement par les mêmes états intermédiaires que ceux qui ont été empruntés lors du passage de l'état initial à l'état final. Par contre, si pendant la transition d'un système d'un état dans un autre, tous les états intermédiaires ou seulement certains d'entre eux sont des états d'inéquilbre, le processus tout entier est dit inéquilibré. Les processus inéquilibrés sont *irréversibles*, car on ne peut les faire évoluer à rebours en les faisant repasser par les mêmes états intermédiaires.

Dans la nature tous les processus sont irréversibles. Pourtant, dans de nombreux cas on peut sans inconvénient les assimiler à des processus réversibles. A titre d'illustration, considérons la fusion de la glace. A pression normale, la glace n'est en équilibre avec l'eau qu'à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il en résulte que l'on ne peut faire fondre de la glace, de manière réversible à pression normale, qu'en la mettant au contact d'eau ne dépassant qu'extrêmement peu la température de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il suffit alors d'une très légère baisse de la température du système pour inverser le sens du processus. En revanche, lorsqu'on introduit de la glace dans de l'eau, par exemple à $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, la fusion s'effectue de manière irréversible, car une légère baisse de température de l'eau ne suffit pas à inverser le sens du processus.

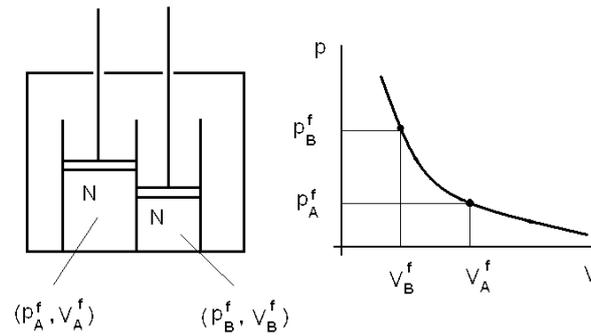


Figure 1.1: Expérience permettant de décrire l'équilibre thermique.

Considérons encore à titre d'exemple les processus de détente et de compression d'un gaz enfermé dans un cylindre :

(a) Si le piston se déplace très lentement dans un sens ou dans l'autre, la pression (ou la température) du gaz reste homogène, par conséquent tous les états peuvent être considérés, avec une précision suffisante, comme des états d'équilibre. De tels processus peuvent évoluer dans un sens ou dans l'autre (détente ou compression) en repassant par les mêmes états intermédiaires, ce qui fait dire que tous les processus suffisamment lents sont des processus équilibrés donc réversibles.

(b) Si le piston se déplace rapidement, les états intermédiaires ne sont plus des états d'équilibre. En effet, lors de la compression rapide, la pression au voisinage du piston, p_p , est plus grande que celle du fond du cylindre, p_f , car le nivellement de la pression n'est pas instantané ; ainsi dans une compression rapide $p_p > p_f$. Inversement, dans la détente rapide, la pression près du piston est inférieure à celle du fond du cylindre ($p_p < p_f$). Par conséquent, les états par lesquels passe le gaz rapidement comprimé se distinguent des états par lesquels passe le gaz rapidement détendu, de sorte que les processus évoluant rapidement sont des processus inéquilibrés donc irréversibles.

Notons que les variables d'état considérées dans le dernier exemple (p et T), dont l'homogénéité est nécessaire pour réaliser l'équilibre, sont des *variables intensives* ou de tension. Elles sont indépendantes de l'étendue du système. Il y a lieu de faire la distinction entre cette catégorie de variables d'état et celles qui sont proportionnelles à l'étendue du système (le volume, la masse, l'énergie interne, etc.) ; ces dernières sont appelées *variables extensives* ou d'extension.

Principe de l'équilibre thermique

La température, dont la notion doit son origine à la sensation de chaud et de froid, est une mesure du degré d'échauffement d'un corps. Son existence a déjà été mentionnée dans ce qui précède, mais pour l'introduire comme variable d'état il est opportun de s'en remettre à l'expérience. Pour cela considérons deux dispositifs cylindre-piston A et B placés dans une enceinte et remplis de la même quantité de fluide homogène (Fig. 1. 1).

Pris séparément, les deux fluides sont en équilibre mécanique dans un état initial i caractérisé par deux variables d'état indépendantes p_A^i, V_A^i et p_B^i, V_B^i , dont les valeurs respectives correspondent à des positions particulières des pistons. Après avoir déplacé les pistons, on assiste à une évolution spontanée des deux systèmes et une modification des variables d'état jusqu'à ce qu'un nouvel équilibre s'établisse, appelé *équilibre thermique*.

L'expérience montre que dans l'état final f , les couples de valeurs (p_A^f, V_A^f) et (p_B^f, V_B^f) diffèrent l'un de l'autre ($p_B^f \neq p_A^f, V_B^f \neq V_A^f$) et diffèrent de ce qu'ils étaient dans l'état initial ($p_A^f \neq p_A^i, p_B^f \neq p_B^i$). Cependant, si l'on répète plusieurs fois l'expérience avec des valeurs initiales différentes de la pression et du volume (cela est possible en modifiant la position des pistons), on observe que tous les points représentatifs des couples sont situés sur une même courbe sur le diagramme $p(V)$. Par conséquent, les valeurs des couples sont liées par une relation fonctionnelle qui correspond à la condition d'équilibre et que l'on peut écrire :

$$F \left[\left(p_A^f, V_A^f \right); \left(p_B^f, V_B^f \right) \right] = 0.$$

De plus, l'expérience montre que deux systèmes A et B pris séparément en équilibre avec un troisième C sont en équilibre entre eux. Autrement dit, si :

$$F \left[\left(p_A^f, V_A^f \right); \left(p_C^f, V_C^f \right) \right] = 0,$$

et

$$F \left[\left(p_B^f, V_B^f \right); \left(p_C^f, V_C^f \right) \right] = 0,$$

on a

$$F \left[\left(p_A^f, V_A^f \right); \left(p_B^f, V_B^f \right) \right] = 0.$$

Pour satisfaire cette propriété, la fonction F doit se présenter sous la forme d'une différence de deux fonctions contenant chacune les variables d'état relatives à un seul système, soit :

$$F \left[\left(p_A^f, V_A^f \right); \left(p_B^f, V_B^f \right) \right] = f(p_A, V_A) - f(p_B, V_B) = 0.$$

La fonction $f(p, V)$ ainsi définie est appelée *température expérimentale* t . Elle n'est définie que pour un état d'équilibre du système et elle permet de déduire la condition d'équilibre thermique entre deux systèmes :

$$f(p_A, V_A) = f(p_B, V_B) \Rightarrow t_A = t_B, \quad (1.13)$$

en montrant qu'à tout système en équilibre thermique avec un système de référence on doit attribuer la même valeur d'une grandeur d'état déterminée qui est la température t .

Choix d'une échelle de température

Pour mesurer la température d'un corps, on peut tirer parti de toutes les propriétés de la matière qui varient de façon monotone et reproductible avec la température. Pratiquement, il suffit d'utiliser un dispositif dans lequel une grandeur physique mesurable x change de valeur lorsque le dispositif se réchauffe ou se refroidit, et de connaître la loi de variation $t = f(x)$. Il existe une grande variété de ces dispositifs appelés thermomètres. Parmi les plus utilisés, il y a :

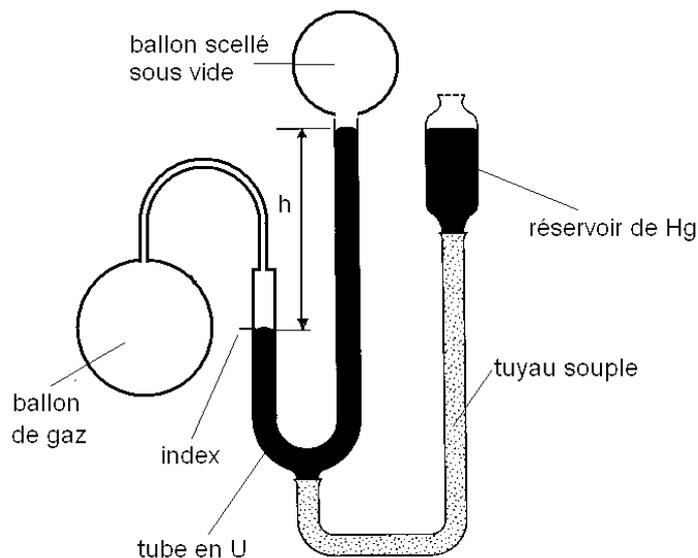


Figure 1.2: Thermomètre à gaz.

(1) les thermomètres à dilatation de liquide, dans lesquels la grandeur physique est le volume ou la longueur,

(2) les thermomètres à gaz, à volume constant, dans lesquels la grandeur à mesurer est la pression,

(3) les thermomètres à résistance électrique, dans lesquels la grandeur physique est la résistance d'un fil métallique chauffé,

(4) les thermomètres à force électromotrice (f.e.m.), dans lesquels la grandeur à mesurer est la f.e.m. produite aux bornes d'un circuit formé par deux fils métalliques de natures différentes dont la soudure est portée à la température à déterminer.

Le choix d'une échelle des températures est, en première instance, arbitraire. Pour repérer commodément les valeurs des températures et étalonner un thermomètre, il faut choisir un phénomène physique qui se produise toujours à la même température : il s'avère que les points de fusion des solides et les points d'ébullition des liquides conviennent parfaitement car ce sont des phénomènes reproductibles à une pression donnée.

Le thermomètre étalon. La convention de fixer l'échelle des températures sur la base des propriétés physiques de la matière qui donna le plus de satisfactions est celle qui fournit la température par la pression d'une quantité de gaz à volume constant. Ce qui est particulièrement intéressant dans cette convention, c'est que les mesures peuvent être rendues pratiquement indépendantes de la nature du gaz. C'est pourquoi le thermomètre à gaz est considéré comme thermomètre étalon.

Le thermomètre à gaz, à volume constant, est constitué par un ballon de métal peu dilatable, rempli de gaz et relié à une des branches d'un tube en U contenant du mercure ; l'autre branche est scellée sous vide (Fig. 1. 2). Lorsque l'on chauffe le ballon, la