

LP 12 – PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

18 janvier 2018

Quentin MARSAL & Léa LACHAUD

*Quasi statique, ça s'écrit quasi statique :
« Expriment l'approximation, quasi joue le rôle d'un
préfixe lié au nom par un trait d'union, mais non à
l'adjectif : Une quasi-certitude. Une salle quasi déserte. »*

LAROUSSE

Niveau : CPGE

Commentaires du jury

Cette leçon est apparue en 2014.

- 2017 : Des exemples concrets d'utilisation du premier principe de la thermodynamique sont attendus.
- 2015 : La notion d'équilibre thermodynamique n'est pas toujours bien comprise. Des exemples pertinents doivent être utilisés pour mettre en exergue l'intérêt du premier principe, y compris pour l'introduire.

Bibliographie

✦ <i>Cap Prépa 2013</i>	→ Il y a tout ; c'est de là qu'est tirée la manip de C&D
✦ <i>Thermodynamique Sup & Spé</i> , Gié	→ En complément
✦ <i>Thermodynamique</i> , Diu	→ Plus théorique
✦ <i>Thermodynamique</i> , BFR	→ Intermédiaire

Prérequis

- Mécanique du point
- Théorie cinétique du gaz parfait monoatomique
- Variables d'état, fonction d'état

Expériences

- ☞ Expérience de Joule
- ☞ Détermination de la valeur en eau d'un calorimètre
- ☞ Mesure de γ (méthode de Clément et Desormes)

Table des matières

1 Le premier principe : un principe de conservation	2
1.1 Construction du premier principe	2
1.2 Enoncé du premier principe et notion d'énergie interne	3
2 Echanges d'énergie	4
2.1 Equivalence travail-chaleur	4
2.2 Transfert thermique	5
2.3 Echange de travail	6
2.4 Contact mécanique avec un pressio-stat, notion d'enthalpie	7
3 Applications du premier principe	8
3.1 Capacités thermiques et calorimétrie	8
3.2 Mesure de γ par la méthode de Clément et Desormes	9

Introduction



Expérience introductive de la mort qui tue : Mettre en évidence l'échauffement de la paume des mains lorsqu'on les frotte par aller-retours l'une contre l'autre.

Après une série d'aller-retours, le système fermé {main gauche + main droite} est redevenu immobile. Sa variation d'énergie cinétique est donc nulle au cours de l'évolution. De plus, le mouvement est horizontal donc la variation d'énergie potentielle est nulle également. Le théorème de l'énergie mécanique permet alors de conclure que le travail des forces non conservatives reçu par le système est nul. Pourtant, les muscles ont travaillé et pour cause, les paumes des deux mains se sont échauffées. La mécanique classique ne permettant pas de prédire cet échauffement, il faut faire appel à la thermodynamique pour l'expliquer. Pour ce faire, nous allons présenter ici une version "complète" du théorème de l'énergie mécanique appelée premier principe, qui prend en compte les énergies cinétique et potentielle à l'échelle microscopique. Au cours de cette leçon, nous décrirons les étapes de la construction de ce principe, nous verrons qu'il permet d'effectuer des bilans d'énergie sur des systèmes en évolution et nous en donnerons quelques applications.

I) Le premier principe : un principe de conservation

I) 1. Construction du premier principe

Il s'agit ici d'écrire la conservation de l'énergie totale d'un système fermé au cours d'une transformation. Pour cela, on lui applique le théorème de l'énergie mécanique dans le référentiel d'étude \mathcal{R} :

$$\Delta(\mathcal{E}_p + \mathcal{E}_c) = W_{nc}$$

où \mathcal{E}_p et \mathcal{E}_c représentent les énergies cinétique et potentielle totales du système, et W_{nc} correspond à la somme des travaux des forces non conservatives appliquées au système. Explicitons ces termes.

- **Energie cinétique :**

Comme il serait trop fastidieux d'étudier le mouvement individuel de chacune des particules du système, on le découpe en petits volumes mésoscopiques δV contenant chacun N particules. On note m_i la masse d'une particule i et \vec{v}_i sa vitesse dans le référentiel d'étude \mathcal{R} . L'énergie cinétique totale $\delta\mathcal{E}_c$ d'un volume mésoscopique δV s'écrit :

$$\delta\mathcal{E}_c = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^2$$

En notant G le centre d'inertie du volume δV et \mathcal{R}^* le référentiel barycentrique associé, le théorème de KÖNIG permet de séparer l'énergie cinétique totale en deux composantes :

$$\delta\mathcal{E}_c = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \vec{v}_G^2}_{\delta E_c} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^{*2}}_{\delta e_c}$$

- δE_c représente l'énergie cinétique macroscopique, associée au mouvement d'ensemble des particules, visible à l'oeil nu. Elle dépend du référentiel \mathcal{R} .
- δe_c représente l'énergie cinétique microscopique, associée aux mouvements d'agitation des particules autour du centre de masse du volume mésoscopique δV . Elle est indépendante du référentiel.

Par extensivité, l'énergie cinétique totale \mathcal{E}_c du système dans le référentiel \mathcal{R} s'écrit comme la somme des énergies cinétiques $\delta\mathcal{E}_c$ des volumes mésoscopiques δV qui le composent :

$$\mathcal{E}_c = E_c + e_c$$

- **Energie potentielle :**

L'énergie potentielle \mathcal{E}_p du système correspond à la somme de deux termes :

- L'énergie potentielle macroscopique E_p : énergie d'interaction avec tout champ extérieur, elle regroupe les potentiels dont dérivent les forces conservatives appliquées par l'extérieur à l'ensemble des particules qui composent le système. (ex : énergie d'interaction gravitationnelle, électrostatique)

- L'énergie potentielle microscopique e_p , associée aux interactions entre ses particules. (ex : interactions de VAN DER WAALS). C'est le postulat de l'existence de cette énergie qui fait du premier principe un principe, c'est-à-dire un énoncé indémontrable. En effet, on *suppose* que les interactions internes au système sont conservatives et que par conséquent on peut définir le potentiel e_p dont elles dérivent.

$$\mathcal{E}_p = E_p + e_p$$

• **Travaux des forces non conservatives :**

Par définition, le travail des forces non conservatives s'appliquant sur une particule élémentaire i se déplaçant à la vitesse \vec{v}_i pendant une durée τ s'écrit :

$$W_{nc,i} = \int_0^\tau (\vec{F}_{nc} \cdot \vec{v}_i) dt$$

De même que précédemment, on va décomposer le mouvement des particules en un mouvement d'ensemble visible à l'oeil nu et un mouvement d'agitation microscopique. Pour cela, on partitionne de nouveau le système en volumes mésoscopiques δV contenant N particules chacun. Le travail δW_{nc} reçu par un de ces volumes δV peut alors être séparé en deux termes en utilisant la composition des vitesses : $\vec{v}_i = \vec{v}_G + \vec{v}_i^*$ où \vec{v}_G est la vitesse du barycentre G du volume mésoscopique dans le référentiel d'étude \mathcal{R} et \vec{v}_i^* est la vitesse d'une particule i dans le référentiel barycentrique \mathcal{R}^* . On obtient :

$$\delta W_{nc} = \sum_{i=1}^N W_{nc,i} = \underbrace{\sum_{i=1}^N \int_0^\tau (\vec{F}_{nc}^{ext} \cdot \vec{v}_G) dt}_{\delta W_{nc,macro}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \int_0^\tau (\vec{F}_{nc}^{ext} \cdot \vec{v}_i^*) dt}_{\delta Q}$$

- δW_{nc} représente le travail des forces extérieures qui affectent le mouvement du centre de masse du volume mésoscopique, visible à l'oeil nu. Il dépend du référentiel \mathcal{R} . En thermodynamique, il est appelé **travail**.
- δQ représente le travail des forces extérieures qui affectent le mouvement d'agitation microscopique des particules. Il est indépendant du référentiel \mathcal{R} . En thermodynamique, il est appelé **transfert thermique**.

Important : Les forces à prendre en compte ici sont les forces non conservatives. Puisqu'on a supposé que toutes les forces intérieures au système dérivent d'un potentiel, les seules forces non conservatives qui s'exercent sur le volume mésoscopique δV sont donc des forces extérieures au système macroscopique. C'est ce qui rend le travail extensif et explique que l'on puisse sommer les δW_{nc}^{ext} de tous les volumes mésoscopiques pour obtenir W_{nc}^{ext} du système entier sans rajouter de termes supplémentaires.

En outre, le travail reçu par le système macroscopique de la part des forces extérieures non conservatives s'écrit :

$$W_{nc} = W_{nc,macro} + Q$$

I) 2. Enoncé du premier principe et notion d'énergie interne

Le premier principe traduit donc la conservation des énergies microscopique et macroscopique d'un système fermé suivant l'égalité :

$$\Delta(E_p + E_c) + \Delta(e_p + e_c) = W_{nc,macro} + Q \quad (1)$$

On définit alors l'énergie interne du système comme étant :

$$U = e_p + e_c \quad (2)$$

En outre, l'énoncé actuel du premier principe a été formulé par le médecin et physicien Julius Robert VON MAYER en 1845. Il est le suivant :

****SUSPENSE A SON COMBLE****

Premier principe de la thermodynamique :

A tout système fermé, on peut associer une grandeur U appelée énergie interne dont les propriétés sont :

- U est une fonction d'état qui s'exprime en joules
- U est extensive*
- Au cours d'une évolution quelconque, la variation d'énergie interne ΔU vérifie :

$$\Delta U + \Delta E_p + \Delta E_c = W_{nc,macro} + Q \quad (3)$$

où W_{nc} et Q sont respectivement les quantités de travail et de chaleur reçues par le système au cours de la transformation.

*Sur ce point, voir la remarque qui suit.

Remarques :

- On rencontre parfois le premier principe écrit sous la forme :

$$\Delta U + \Delta E_c = W_{macro} + Q$$

Il s'agit simplement de l'équation (3) où l'on a posé $W_{macro} = W_c + W_{nc,macro}$ avec $W_c = -\Delta E_p$ le travail des forces extérieures conservatives.

- L'extensivité de la fonction U n'est en fait pas triviale et s'appuie sur une approximation. En effet, U n'est extensive que si l'énergie potentielle microscopique e_p l'est (l'énergie cinétique microscopique e_c étant naturellement extensive). Or :

$$e_p(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = e_p(\Sigma_1) + e_p(\Sigma_2) + e_p(\Sigma_1 \leftrightarrow \Sigma_2)$$

e_p est donc extensive à la condition que le terme d'interaction soit négligeable devant les deux autres, ce qui revient à supposer que les interactions prédominantes sont des interactions à courte portée. On peut aussi retrouver cette condition en considérant que l'énergie potentielle d'un système n'est proportionnelle à sa taille – c'est-à-dire au nombre de N de ses particules – que si ces particules interagissent exclusivement par paires de plus proches voisins car, dans le cas contraire, le calcul de l'énergie potentielle pour une particule donnée ferait intervenir les $(N - 1)$ autres particules si bien que e_p évoluerait en N^2 et ne serait pas extensive.

Pour les systèmes thermodynamiques usuels, on peut négliger les interactions à longue distance avec une très bonne approximation. Typiquement pour une particule d'eau, on néglige l'interaction gravitationnelle devant les interactions de VAN DER WAALS :

$$E_G \simeq \frac{m^2 G}{R^2} \simeq 10^{-45} \text{ J} \ll E_{vdW} \simeq \left(\frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right)^2 \frac{1}{k_B T} \simeq 10^{-21} \text{ J}$$

En conclusion, l'énergie interne U est approximativement extensive dans la plupart des systèmes, hormis lorsqu'on ne peut plus négliger une des interactions fondamentales longue portée (systèmes chargés, astres très massifs).

↓ Si le premier principe impose l'égalité stricte entre la variation d'énergie interne d'un système lors de son évolution et la somme des quantités de travail et de chaleur qu'il reçoit, il laisse en revanche libre cours aux modalités de transfert (travail ou chaleur) effectives lors de l'échange.

II) Echanges d'énergie**II) 1. Equivalence travail-chaleur**

La première conséquence importante du premier principe est qu'il identifie le travail mécanique et le transfert thermique comme deux modes d'échange d'une même grandeur : l'énergie. Cela peut paraître évident aujourd'hui puisqu'on associe souvent chaleur et énergie d'agitation thermique mais c'était loin d'être le cas jusqu'au XIX^e siècle. On a d'abord pensé que la chaleur était un gaz contenu dans la matière, le « calorique », au même titre que l'hydrogène qu'avait pu isoler LAVOISIER. Cela expliquait pourquoi le perçage d'un métal dégageait de la chaleur : le foret, en

perçant la matière libre le calorique qu'elle contient et provoque un échauffement. Cependant, les scientifiques de l'époque se sont vite aperçus qu'un outil émoussé provoque le même échauffement sans pour autant abimer le matériau. La chaleur était donc forcément liée aux frottements, c'est-à-dire à l'énergie mécanique.

Le physicien britannique James Prescott JOULE fut le premier à mettre en évidence expérimentalement cette équivalence en s'intéressant à un système pour lequel on peut facilement identifier la nature des transferts énergétiques.

Expérience de Joule (1845)

↗ pas de référence

⊖ 5 min

Le principe de cette expérience consiste à mettre en mouvement un fluide visqueux à l'aide de pales mises en rotation par un moteur. Ainsi, c'est bien un travail qui est fourni au fluide. Après quelques minutes, on constate que la température du fluide s'est élevée, signe que l'énergie mécanique a été transformée en « chaleur ».

Remarque :

Si on a accès à la valeur de la puissance mécanique fournie par le moteur (mesure de Γ, Ω ou U, I), il est intéressant de mesurer l'élévation de température et de faire le calcul (même en ordre de grandeur) pour montrer que l'on a conservation de l'énergie.

II) 2. Transfert thermique

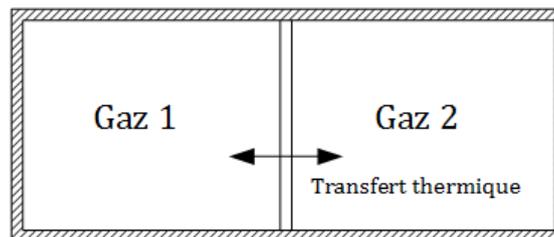
A la différence du travail mécanique, le transfert thermique se fait à l'échelle microscopique et de manière désordonnée. Il correspond aux échanges d'énergie entre les particules de proche en proche, sans transport de matière. On l'appelle également énergie d'agitation thermique.

$$\sum_{i=1}^N \int_0^{\tau} (\vec{F}_{nc}^{ext} \cdot \vec{v}_i^*) dt$$

On appelle paroi **diatherme**, une paroi qui autorise les transferts thermiques entre les deux systèmes qu'elle sépare. À l'inverse, une paroi qui ne les autorise pas sera dite **calorifugée**.

Exemple

Considérons une enceinte à deux compartiments, chacun contenant du gaz. L'enceinte est calorifugée, mais la paroi séparant les deux compartiments est diatherme : un transfert thermique peut avoir lieu du gaz 1 vers le gaz 2, et inversement, mais pas de l'atmosphère extérieure vers l'un des deux gaz.



Par ailleurs, le temps typique d'établissement des échanges thermiques est en général grand comparé aux temps d'établissement des autres types d'échange :

$$\begin{aligned} \tau_{meca} &\sim 1 \text{ s} \\ \tau_{th} &\sim 1 \text{ h} \end{aligned}$$

Cela a pour conséquence importante que lorsqu'une évolution est rapide devant le temps d'établissement d'un échange thermique, on pourra supposer cette évolution adiabatique même si elle ne se produit pas dans une enceinte calorifugée.

Exemple

Les systèmes physico-chimiques qui sont le siège d'une réaction explosive peuvent être considérés comme évoluant adiabatiquement, même si celle-ci n'a pas lieu dans une enceinte calorifugée. L'intégralité de l'énergie libérée par la réaction est alors convertie en énergie (interne ou cinétique).

Remarquons qu'en pratique, aucune enceinte n'est strictement calorifugée. En toute rigueur, il n'existe donc pas sur Terre d'évolution strictement adiabatique. Il faut donc toujours vérifier quelle est l'échelle de temps pertinente pour décrire l'expérience considérée pour savoir si on peut la supposer adiabatique.

Remarquons enfin que le transfert thermique ne représente pas toujours le travail d'une force ; en effet, il peut avoir d'autres origines (l'apport d'énergie chimique par exemple). C'est pourquoi on définit généralement δQ comme « tout ce qui n'est pas δW ».

II) 3. Echange de travail

1. Cas général

Comme on l'a vu en première partie, le travail mécanique est un mode de transfert macroscopique et organisé. Il correspond au travail des forces exercées sur les barycentres des particules pendant toute la durée τ de la transformation :

$$\delta W = \sum_{i=1}^N \int_0^{\tau} (\vec{F}_{nc}^{ext} \cdot \vec{v}_G) dt$$

Soit une durée élémentaire $\tau = dt$ suffisamment courte pour pouvoir considérer que $\vec{F}_{nc}^{ext} = \text{cte}$ et $\vec{v}_G = \text{cte}$. Alors :

$$\delta W = \underbrace{\left(\sum_{i=1}^N \vec{F}_{nc}^{ext} \right)}_{\vec{F}} \cdot \vec{v}_G dt = \vec{F} \cdot \vec{dr}$$

On retrouve bien l'expression utilisée en mécanique. Ce travail élémentaire s'intègre ensuite sur la totalité du déplacement : $\Delta W = \int \delta W$.

2. Travail des forces de pression

Un cas particulier récurrent en thermodynamique est celui d'un système soumis à une pression extérieure P_{ext} uniforme¹. C'est donc à ce cas particulier qu'on va s'intéresser. Nous considérerons de plus que l'énergie cinétique du système ne varie pas, si bien que $\Delta E_c = 0$.

Considérons un élément \vec{dS} de la surface de notre système. Lorsque cet élément se déplace de \vec{dr} , le travail fourni par les forces de pression vaut :

$$\delta W = -P_{ext} \vec{dS} \cdot \vec{dr}$$

En effet, ce travail est résistant quand le système se dilate, c'est-à-dire lorsque $\vec{dS} \cdot \vec{dr} > 0$.

Cette expression se réécrit avec la variation de volume élémentaire que cela entraîne :

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

Remarques :

Comme *a priori*, la pression qui règne dans le système n'est ni constante, ni uniforme, ce travail ne dérive pas d'une énergie potentielle : on dit qu'il dépend du chemin suivi. L'expression intégrée du travail reçu par le système est donc en générale difficile à obtenir. Notamment, il s'agit rarement de $-P_{ext} \Delta V$.

Par ailleurs, il faut faire attention au fait que si c'est la variation de volume du système qu'il importe de connaître, c'est bien la pression extérieure qui intervient.

Cette expression permet directement de conclure que, si on appelle W_u la somme des travaux d'origines différentes de la pression, la variation d'énergie interne lors d'une transformation isochore ($\Delta V = 0$) s'écrit :

$$\Delta U = W_u + Q_V \quad (4)$$

où l'indice "V" signifie "à volume constant".

1. Pour pouvoir définir P_{ext} ainsi, il faut naturellement considérer que le milieu extérieur est en équilibre à tout instant.

II) 4. Contact mécanique avec un pressostat, notion d'enthalpie

On considère ici le cas particulier de la transformation d'un système séparé d'un pressostat (par exemple l'atmosphère) par une paroi diatherme mobile. Une telle paroi impose l'égalité des pressions de part et d'autre à l'équilibre.

1. Transformation monobare

Définition : Une transformation est dite **monobare** si le système considéré est en contact avec un unique pressostat à la pression P_{ext} .

Soit une transformation monobare s'effectuant entre deux états d'équilibre i et f . Puisqu'il y a égalité des pressions de part et d'autre de la paroi dans chacun de ces états et que $P_{ext} = cte$, on a :

$$P_i = P_f = P_{ext}$$

Dans ces conditions, l'expression du travail des forces de pression se simplifie :

$$W = \int -P_{ext}dV = -P_{ext} \int dV = -P_{ext}V_i + P_{ext}V_f = -P_iV_i + P_fV_f$$

et ce quelle que soit la transformation subie par le système, y compris si la pression ne peut pas être partout définie, du moment qu'elle l'est dans les états initial et final.

Le premier principe permet alors d'écrire que pour un système fermé, si W_u désigne le travail de forces autres que de pression :

$$\Delta U = -\Delta(PV) + W_u + Q$$

Il est alors judicieux de définir, de même que l'on a défini l'énergie interne U en première partie, une nouvelle fonction d'état H appelée enthalpie. Sa variation est donnée par :

$$\Delta H = W_u + Q \quad (5)$$

Remarque :

L'équation (5) n'est rien d'autre qu'une réécriture du premier principe de la thermodynamique dans le cas particulier d'une transformation monobare. L'enthalpie, au même titre que l'énergie interne, est une fonction extensive qui permet d'exprimer simplement la conservation de l'énergie dans les situations où le volume varie mais où la pression reste contrôlée.

2. Transformation isobare

Définition : Une transformation est dite quasi statique si elle forme une suite continue d'états d'équilibres.

Définition : Une transformation est dite isobare si elle est à la fois quasi statique et monobare.

Une transformation isobare est donc un cas particulier d'une transformation monobare : la pression est non seulement la même au début et à la fin de l'évolution, mais elle reste également la même tout au long de celle-ci. On peut donc appliquer le même raisonnement qu'au paragraphe précédent, et réécrire l'équation (5) :

$$\Delta H = W_u + Q_P \quad (6)$$

où l'indice "P" signifie "à pression constante".

↓
Maintenant que nous avons énoncé le premier principe et que nous en avons donné des simplifications dans certains cas particuliers, nous allons utiliser ces simplifications pour en présenter quelques applications.

III) Applications du premier principe

L'inconvénient des grandeurs U et H est qu'elles sont difficilement accessibles expérimentalement puisque ce sont des énergies microscopiques, insondables par nos capteurs. C'est pourquoi nous allons définir ici des grandeurs macroscopiques accessibles expérimentalement et vérifier leur valeur sur deux exemples concrets. Dans toute la suite, nous considérerons des systèmes fermés dont la variation d'énergie macroscopique est nulle ($\Delta E_p = \Delta E_c = 0$) et pour lesquels le seul travail est celui des forces de pression ($W_u = 0$).

III) 1. Capacité thermiques et calorimétrie

1. Capacités thermiques à volume et pression constants

De manière générale, l'état d'un système fermé constitué d'une seule espèce moléculaire peut être décrit par trois variables – T, P, V par exemple – dont deux sont indépendantes. Le passage d'un choix de variables à l'autre se fait par changement de la fonction d'état : $U(T, V)$ vs. $H(T, P)$ par exemple. Alors, on peut écrire les formes différentielles à deux variables correspondantes pour les fonctions U et H :

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \\ dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \end{aligned} \quad (7)$$

Définitions : On définit respectivement les capacités thermiques à volume et pression constants d'un système homogène en température par :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{et} \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (8)$$

C_V et C_P sont donc extensifs et s'expriment en J.K^{-1} .

Définitions : Par commodité, on préfère souvent travailler avec des grandeurs intensives de manière à s'affranchir de la dépendance en la taille du système considéré. Dans ce cas, on définit respectivement les capacités thermiques molaire et massique par :

$$c_{V,m} = \frac{C_V}{n} \quad \text{et} \quad c_{P,m} = \frac{C_P}{n} \quad (9)$$

$$c_V = \frac{C_V}{m} \quad \text{et} \quad c_P = \frac{C_P}{m} \quad (10)$$

$c_{V,m}$ et $c_{P,m}$ s'expriment donc en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ tandis que c_V et c_P s'expriment en $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

Dans le cas des phases condensées, le volume et la pression varient peu lors d'un changement de température. L'échauffement d'une phase condensée est donc toujours approximativement isochore et isobare. En outre : $\delta Q_V \simeq \delta Q_P$. Or, d'après les équations (4) et (6), pour $W_u = 0$: $\delta Q_V = dU = C_V dT$ et $\delta Q_P = dH = C_P dT$. On en déduit que pour les phases condensées :

$$C_V \simeq C_P \simeq C$$

2. Application à la calorimétrie

La calorimétrie est la méthode par laquelle on mesure des transferts thermiques. Dans l'expérience qui suit, cette méthode va nous permettre de mesurer la capacité thermique d'un calorimètre.

Mesure de la capacité thermique d'un calorimètre par la méthode électrique

☛ Quaranta II

⊖ 5 min

On place une masse connue d'eau dans un vase Dewar, puis on immerge une résistance chauffante et un capteur de température dans l'eau. Après avoir mesuré la température initiale T_i de l'ensemble {calorimètre + eau}, on alimente la résistance R avec un courant I pendant une durée Δt que l'on mesure au chronomètre. Une fois le générateur arrêté, on mesure la température finale T_f .

On considère le système fermé {calorimètre + eau}. Durant l'échauffement :

- La quantité de chaleur dissipée par effet Joule dans la résistance est : $Q_V = RI^2\Delta t$.
- Par définition de la capacité thermique : $\Delta U = (C_{\text{calorimètre}} + mc_{\text{eau}})(T_f - T_i)$.
- D'après le premier principe (équation (4)), avec $W_u = 0$: $\Delta U = Q_V$.

On en déduit la relation suivante :

$$(C_{\text{calorimètre}} + mc_{\text{eau}})(T_f - T_i) = RI^2\Delta t$$

Connaissant la valeur de c_{eau} , on tire la valeur de $C_{\text{calorimètre}}$:

$$C_{\text{calorimètre}} = \frac{RI^2\Delta t}{T_f - T_i} - mc_{\text{eau}}$$

On peut déduire de ce résultat ce qu'on appelle la « valeur en eau » du calorimètre, c'est-à-dire la masse d'eau fictive qui aurait la même capacité thermique que lui. Il suffit pour cela de diviser C par c_{eau} qui vaut $4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$.

III) 2. Mesure de γ par la méthode de Clément et Desormes

1. Evolution adiabatique quasi statique d'un gaz parfait : loi de Laplace

On considère un gaz parfait de capacités thermiques C_P et C_V .

- Son enthalpie s'écrit : $H = U + PV = U + nRT$. En dérivant par rapport à T on obtient la **relation de Mayer** :

$$C_P - C_V = nR \quad (11)$$

- D'autre part, la théorie cinétique du gaz parfait nous dit : $U = \frac{5}{2}nRT$ pour un gaz parfait diatomique. Cette relation constitue la première loi de JOULE :

Première loi de Joule : Pour un gaz parfait, et pour un gaz parfait uniquement, U ne dépend que de T .

Considérons maintenant que ce gaz parfait subit une transformation adiabatique ($\delta Q = 0$) et quasi statique (T et P sont à tout instant définies et uniformes dans le gaz). D'après la première loi de Joule, on peut écrire $dU = C_V dT$. Donc, d'après le premier principe pour une évolution adiabatique : $\delta W = C_V dT$. Or les seules forces à travailler ici sont les forces de pression, on a donc finalement :

$$C_V dT = -PdV \quad (12)$$

On définit l'**exposant adiabatique** par : $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$. En réinjectant dans l'équation (11), on obtient : $C_V = \frac{nR}{\gamma-1}$. L'équation (12) se réécrit donc :

$$\frac{nR}{\gamma-1} dT = -PdV \quad \underset{PV=nRT}{\Leftrightarrow} \quad \frac{dT}{T} = (1-\gamma) \frac{dV}{V}$$

Enin, en différenciant la loi des gaz parfaits, on peut réécrire cette équation en variables (T, P) :

$$\gamma \frac{dT}{T} = (\gamma-1) \frac{dP}{P}$$

En intégrant entre deux états notés (i) et (f), on obtient la **loi de Laplace** :

$$T_i^\gamma P_i^{1-\gamma} = T_f^\gamma P_f^{1-\gamma} \quad (13)$$

2. Application

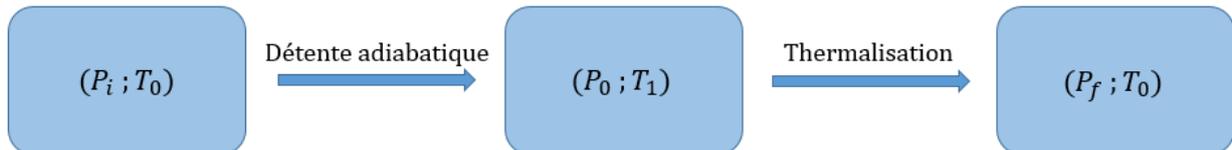
C'est l'application du premier principe à la détente des gaz est fondamentale, c'est elle qui a permis la naissance des premières machines à vapeur. Nous allons ici l'utiliser pour déterminer l'exposant adiabatique d'un gaz parfait.

Mesure du coefficient adiabatique par la méthode de Clément et Desormes

CapPrépa Sup, p. 716

⊖ 5 min

On enferme le gaz étudié dans une enceinte munie d'un robinet, d'une pompe, d'un thermomètre et d'un manomètre (en allant piocher des raccord un peu au hasard dans le tiroir, on finit par en trouver qui conviennent et par avoir un truc à peu près étanche). On pressurise le gaz grâce à la pompe (la surpression est typiquement de 50 hPa à 100 hPa). Dans un deuxième temps, on ouvre le robinet, (on peut entendre la détente) et on le referme immédiatement. Le manomètre indique alors que la pression s'est équilibrée avec l'extérieur, puis qu'elle augmente légèrement (de 15 hPa à 30 hPa environ). On mesure la surpression initiale, et la surpression finale.



L'objectif est ici de caractériser la détente rapide d'un gaz. Celui-ci est enfermé sous pression $P_i > P_0$ dans une enceinte diatherme de volume V donné. Lorsqu'on ouvre le robinet enfermant le gaz, celui-ci se détend. On fait alors deux hypothèses :

- La détente est rapide, ce qui permet de la supposer **adiabatique**, bien que l'enceinte ne soit pas calorifugée.
- La surpression initiale est faible, ce qui permet de supposer la transformation **quasi statique**.

Dans ces conditions, le gaz, initialement à (P_i, T_0) vérifie la loi de Laplace :

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = cte$$

Cette détente entraîne donc un refroidissement du gaz restant dans l'enceinte :

$$T_1 = T_0 \left(\frac{P_i}{P_0} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

Une fois le robinet refermé, le gaz se thermalise, ce qui entraîne une augmentation de pression, calculée grâce à l'équation d'état du gaz parfait :

$$\frac{P_f}{T_0} = \frac{P_0}{T_1}$$

soit :

$$P_f = P_0 \frac{T_0}{T_1} = P_0 \left(\frac{P_0}{P_i} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad (14)$$

d'où on tire en linéarisant :

$$\gamma = \frac{\Delta P_i}{\Delta P_i - \Delta P_f} \quad (15)$$

En préparation, la mesure nous a donné $\gamma = 1.2 \pm 0.2$ ²

Conclusion

Comme on l'a vu, le premier principe de la thermodynamique permet d'élargir la notion d'énergie, et pose la conservation de celle-ci comme un principe fondamental. Dès lors, l'évolution des systèmes thermodynamiques consiste simplement en des échanges entre différents systèmes que le premier principe permet de quantifier. Ces études sont d'autant plus faciles que d'après ce même principe, il suffit de comparer les états final et initial pour déterminer une variation d'énergie au cours d'une transformation, aussi « violente » soit-elle. Par là-même, il permet également de déterminer des caractéristiques physiques des systèmes étudiés (la capacité thermique par exemple, ou la loi de LAPLACE) en mesurant les échanges, au cours d'une évolution donnée. En revanche, il ne permet pas de prévoir le sens d'une évolution entre deux états d'équilibre : le premier principe est symétrique par renversement du temps ; or, il apparaît évident que bien des transformations, et en réalité toutes les transformations qu'on peut observer sont irréversibles, et ont donc un sens privilégié. Cela nécessitera l'introduction du second principe de la thermodynamique.

2. Vu les fuites dans l'enceinte, c'est honorable.

Questions, Remarques, Commentaires, Opinions...