LP 12 – Premier principe de la thermodynamique

11 juin 2021
Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau : L1

Bibliographie

✍ *LP12 2020*, **Cléments de la Salle et Col-** ⟶ Merci
léaux

Prérequis

- Loi des gaz parfaits
- Capacités thermique
- Extensivité / additivité

Expériences

☕

Table des matières

1 Premier principe **2**
1.1 Énergie interne d'un fluide . . . 2
1.2 Transferts énergétiques . . . 3
1.2.1 Travail des forces de pression . . . 3
1.2.2 Transfert thermique . . . 4
1.3 Énoncé du premier principe . . . 4

2 Applications **5**
2.1 Compression d'un piston . . . 5
2.2 Calorimétrie . . . 6
2.3 Détente de Joule-Gay Lussac . . . 7
2.4 Détente de Joule Thomson . . . 7

3 Questions et commentaires **8**
3.1 Questions . . . 8
3.2 Commentaires . . . 8

Introduction

En mécanique, en électrocinétique, en induction on utilise souvent la conservation de l'énergie. C'est un des principes fondamentaux de la physique qui s'utilise dans tous ses domaines d'application. Mais dès lors qu'un système échange de l'énergie avec l'extérieur on doit être capable de quantifier ces échanges et de décrire ces transferts. Il est un des domaines de la physique pour lequel on n'a pas encore caractérisé ces aspects énergétiques : la thermodynamique. C'est l'objet de cette leçon.

1 Premier principe

1.1 Énergie interne d'un fluide

Définitions :

- **Variables d'état :** les *variables d'état* sont les grandeurs macroscopiques permettant de définir l'état d'un système thermodynamique.
- **Fonction d'état :** Une fonction qui ne dépend que de variables d'état *du système considéré.* ($U + P_0V$ n'est pas une fonction d'état si $P \neq P_0$)

Tout au long de cette leçon nous allons considérer un système fermé (qui n'échange pas de matière avec l'extérieur). En connaissant les variables qui caractérisent son état à un instant, on calcule son énergie. On dit alors que l'énergie est une *fonction d'état* : la connaissance d'un état donne une valeur pour l'énergie.

Équilibre :

Les variables d'état en thermodynamique sont définies *à l'équilibre.* Il n'y a pas de sens à parler de la température du système si cette dernière n'est pas homogène dans le système. L'état d'équilibre est caractérisé par trois critères :

- Équilibre mécanique
- Équilibre thermique
- Équilibre de diffusion

Le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation de l'énergie. Il faut donc commencer par définir l'énergie d'un système thermodynamique.

- Énergie cinétique : Si le système est en mouvement *global* on peut lui attribuer une énergie cinétique (ex : fluide dans une tuyauterie).
- Énergie potentielle : Si le système évolue dans un champ d'énergie potentielle variable, il faut le prendre en compte dans l'énergie totale (ex : un fluide qu'on fait remonter dans un barrage).
- Énergie interne : Le système peut avoir en lui même une énergie (liée aux aspects microscopiques). Cette énergie est appelée énergie interne et est notée U. On peut distinguer deux types de contributions :
  - Les mouvements microscopiques des molécules d'un fluide sont imperceptibles à notre échelle mais contribuent à son énergie totale. Ce terme est lié à la température. Pour un gaz parfait monoatomique, on a notamment $U = \frac{3}{2}Nk_BT$.
  - Si les molécules interagissent les unes avec les autres via un potentiel d'interaction.

Dans certains cas on peut ajouter d'autres contributions à cette énergie interne (système magnétique en interaction avec un champ).

Propriétés : l'énergie interne U est additive et extensive.

> *On connaît des systèmes dont l'énergie n'est pas constante, par exemple en mécanique avec la présence de frottements. De tels systèmes sont non-isolés. Si l'énergie d'un système varie c'est qu'elle a été échangée avec l'environnement extérieur. Il faut donc décrire ces transferts énergétiques.*

1.2 Transferts énergétiques

1.2.1 Travail des forces de pression

La pression se définit comme la force surfacique qu'exerce un fluide sur une surface. Considérons un piston contenant un gaz à la pression P plongée dans une atmosphère de pression constante égale à P_{ext}. On note S sa section et x la position de l'interface avec l'extérieur.

Système = gaz contenu dans le piston + piston

Forces = le système subit les forces de pression de l'extérieur

On s'intéresse au travail qu'un opérateur doit exercer pour déplacer le piston de $\mathrm{d}x$. Durant cette transformation la seule partie des forces qui va changer est celle de l'interface en x :

$$F = -P_{\text{ext}} S \tag{1.1}$$

Donc le travail reçu par le gaz est :

$$\delta W = F\mathrm{d}x = - - P_{\text{ext}}\,\mathrm{d}(Sx) \tag{1.2}$$

$$\boxed{\delta W = -P_{\text{ext}}\mathrm{d}V} \tag{1.3}$$

Remarques :

- Il s'agit bien du travail reçu par le gaz (positif si le volume diminue). Le travail qu'a exercé l'opérateur est donc l'opposé.
- On utilise la notation δ et non pas d car le travail n'est pas une fonction d'état. Il n'est défini que pour une transformation donnée et dépend donc du chemin suivi.

Si le travail reçu dépend de la transformation on peut malgré tout essayer de regrouper les transformations en catégories pour en déduire des propriétés. Il existe une classe de transformations particulières et très utilisées : les *transformations quasistatiques*.

> Une transformation *quasistatique* est une transformation pour laquelle le système est à l'équilibre à chaque instant.

Exemple : on dépose des grains de sable petit à petit sur un piston qui se comprime sous l'effet du poids qui augmente au fur et à mesure.

Ces transformations s'opposent au transformations brutales :

> Une transformation brutale est une transformation pour laquelle le système passe instantanément d'un état à un autre totalement disjoint.

Exemple : Toujours avec le piston, on pose directement dessus le sac de sable entier.

Le système doit alors prendre un certain temps avant de retourner à l'équilibre (on dit qu'il se thermalise).

> *Lorsque l'on touche une surface chauffée par le soleil, on a une sensation de chaud sur la main. Cette sensation correspond à un transfert d'énergie qui n'est pas décrit par le travail.*

1.2.2 Transfert thermique

Contrairement au travail il est difficile de donner une expression pour le transfert thermique (on fera ça dans un prochain chapitre). On peut par contre en donner certaines caractéristiques :

- Le transfert thermique est un transfert d'énergie.
- Comme l'indique son nom le transfert thermique (lié à une transformation) n'est pas une fonction d'état tout comme le travail. On note δQ le transfert thermique reçu par le système. Il est donc positif lorsque le système reçoit de l'énergie.
- Ce transfert est intimement lié à la température. Carnot formule en 1824 un principe qui est le suivant :

  Principe de Carnot : le transfert thermique se fait du chaud vers le froid.

  Il y a donc un seul sens à ce transfert mais notre formalisme ne permettra pas de le justifier (on le fera dans le prochain cours !).
- Il existe trois modes de transfert thermique.

On peut définir une nouvelle classe de transformations :

Une transformation est dite adiabatique si elle ne fait intervenir aucun transfert de chaleur :

$$Q = 0 \tag{1.4}$$

Maintenant on a tout ce qu'il faut pour énoncer le premier principe, alors allons y.

1.3 Énoncé du premier principe

Premier principe de la thermodynamique :

$$\mathrm{d}E_c + \mathrm{d}E_p + \mathrm{d}U = \delta W + \delta Q \tag{1.5}$$

On utilise également sa formulation intégrée :

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U = W + Q \tag{1.6}$$

Dans la plupars des cas on négligera les variations d'énergie potentielle ou cinétique et ainsi :

$$\Delta U = W + Q \tag{1.7}$$

Sa signification est simple : la variation totale d'énergie du système est égale à l'énergie échangée. C'est juste une équation de conservation de l'énergie. La particularité est que les échanges se partagent entre travail et chaleur.

Remarques :

- Pour un système thermodynamiquement isolé, l'énergie est constante. Attention, la définition de isolé en thermo n'est pas la même qu'en méca ou c'est juste qu'il n'y a pas d'action extérieure.
- Le travail et le transfert thermique jouent des rôles similaires ce qui a priori peut sembler contre intuitif. À l'origine le travail et le transfert thermique étaient considérés comme indépendants. C'est Joule qui propose cette équivalence. (cap prépa p.690)

Les variables d'état naturelles de U sont l'entropie S et le volume V. La différentielle de U peut s'écrire selon la première identité thermodynamique :

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V \tag{1.8}$$

Remarque :

Cette formulation est équivalente au premier principe mais dans le cas général on ne peut identifier les termes.

En considérant la dépendance de U en température, on rappelle la définition de la capacité thermique à volume constant :

$$c_v = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}_V \tag{1.9}$$

Elle s'exprime en J/K. Elle correspond à l'énergie qu'il faut apporter au système pour augmenter sa température d'un kelvin à volume constant.

Pour une transformation isochore (au cours de laquelle le volume est constant) le travail est nul et on a ainsi $\Delta U = Q$, de plus on est à volume constant donc $\Delta U = c_v \Delta T$. Ainsi pour une transformation isochore :

$$\Delta U = Q = c_v \Delta T \tag{1.10}$$

2 Applications

2.1 Compression d'un piston

On va illustrer l'importance du choix des hypothèse de la transformationn : quasi-statique/brutale ou isotherme / adiabatique

On reprend les exemples détaillés dans la partie sur le travail : un piston sur lequel on verse du sable ou bien on balance direct un camion de 10 tonnes.

Le système à considérer est l'ensemble {gaz + enceinte + piston} avec un gaz parfait. À l'état initial (équilibre), le volume occupé est V_1 à la pression $P_1 = P_0$ (équilibre mécanique) à la température $T_1 = T_0$ (équilibre thermique). On ajoute de la masse et on cherche à déterminer ces grandeurs à l'état final : V_2, T_2, P_2. Le piston et l'enceinte sont hermétiques de sorte que la quantité de matière N ne change pas, on illustre la situation par un schéma en Figure 1.

Fig. 1 : Petit schéma important pour fixer les idées

Dans le cas général, le premier principe s'écrit :

$$\Delta U = W + Q. \tag{2.1}$$

Avec $\Delta = \frac{3}{2} NR\Delta T$ car on étudie un gaz parfait et $W = -\int P_{\text{ext}} \mathrm{d}V$. Pour résoudre ça, on doit faire des hypothèses supplémentaires sinon il manque des équations. On note $P_2 = P_0 + \frac{mg}{S} = xP_1 > P_1$.

Quasi-statique / isotherme On réalise ces hypothèses en ajoutant du poids grain par grain et en utilisant une enceinte très conductrice thermiquement, afin de laisser passer la chaleur pour être en permanence à l'équilibre thermique.

$$\begin{aligned} W &= -\int P \mathrm{d}V \quad \text{par quasistatisme} \\ &= -\int \frac{NRT}{V} \mathrm{d}V \quad \text{car gaz parfait} \\ &= -NRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{car isotherme} \\ &= P_1 V_1 \ln x > 0 \quad \text{en utilisant le gaz parfait et le caractère isotherme} \end{aligned}$$

$$\Delta U = 0 \implies Q = -W < 0 \tag{2.2}$$

On trouve donc que le système reçoit du travail (logique car on le comprime) et perd de la chaleur (évacuée à travers l'enceinte pour conserver l'énergie). On peut faire une application numérique pour $x = 2$ par exemple.

On peut remarquer que l'hypothèse d'isotherme (avec l'hypothèse de gaz parfait) suffit pour donner le volume final.

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{1}{x} \tag{2.3}$$

Brutal / isotherme Cette fois-c, on pose le sac de sable d'un coupu mais la chaleur peut toujours s'échapper par l'enceinte. L'état final correspond à l'équilibre établi après un certain temps

$$W \underset{\text{brutal}}{=} -P_2 \int \mathrm{d}V = -P_2 \Delta V = -Q > 0. \tag{2.4}$$

On peut comparer le travail reçu dans les deux hypothèses :

Quasi-statique $W = P_1 V_1 \ln x$

Brutal $W = (x-1) P_1 V_1$

Donc le cas brutal échange toujours plus d'énergie car $x - 1 > \ln x$. On montre les trajectoires dans un diagramme (P, V) et on retrouve que l'aire sous la courbe est plus grande pour la transformation brutale.

Adiabatique Une transformation peut avoir lieu si on calorifuge bien l'enceinte afin qu'elle garde la chaleur. On peut aussi considérer que la transformation brutale est adiabatique si on n'attend pas la thermalisation. Dans ce cas, on a toujours $Q = 0$. Mais l'évolution n'est alors plus isotherme ! La compression va entraîner un échauffement

$$\Delta U = W = \frac{3}{2} N R \Delta T \tag{2.5}$$

Et W se calcule comme dans les cas précédents en fonction du type de transformation envisagée. Prenons par exemple une transformation brutale qui double la pression du gaz : $x = 2$.

$$W = P_1 V_1 \implies \Delta T = \frac{2 P_1 V_1}{3 N R} = \frac{2}{3} T_1 > 0 \tag{2.6}$$

On a bien un échauffement.

2.2 Calorimétrie

Définition : Calorimétrie La calorimétrie est la mesure des quantités de chaleur ou des transferts thermiques dans le cas où les variations d'énergie macroscopique sont nulles.

Les mesures de calorimétrie sont effectuées dans des enceintes spéciales appelées *calorimètres*. La calorimétrie particulièrement utilisée en chimie pour déterminer l'énergie dégagée par une réaction chimique.

Définition : Calorimètre Un calorimètre est un récipient composé en général d'une paroi extérieure et d'une cuve intérieure, fermé par un couvercle permettant d'introduire un agitateur, un thermomètre, une résistance chauffante. La cuve intérieure étant séparée de la paroi extérieure par de l'air, le système est relativement bien isolé et on peut négliger sur le temps d'une expérience en travaux pratiques les échanges thermiques avec l'extérieur.

Comme l'eau est un des solvants utilisés en chimie, il peut être intéressant de déterminer sa capacité thermique dans un premier temps.

Au vu de la définition de c_v, si on envoi dans le système fermé isochore une énergie sous forme de transfert thermique Q et qu'on mesure la différence de température associée ΔT alors on aura directement accès à $c_v = \frac{Q}{\Delta T}$. Comment effecter un transfert thermique en restant isochore ? avec une résistance électrique

Capacité thermique massique de l'eau

On place une masse d'eau connue m_{eau} dans le vase Dewar que l'on précise calorifugé sur l'extérieur. Après avoir mesuré le température initiale T_{i} de l'ensemble {calorimètre + eau}, on alimente la résistance R avec un courant I(vérifier qu'il est bien constant) pendant une durée Δt que l'on mesure au chronomètre. On agite pour homogénéiser l'eau. Une fois le générateur arrêté, on mesure la température finale T_{f}.

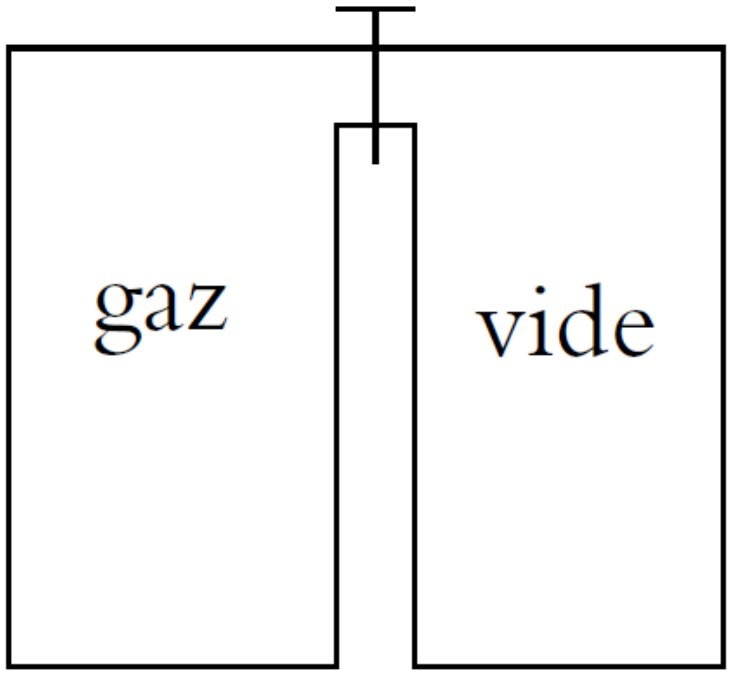

Fig. 2 : Schéma de l'expérience

On va maintenant étudier proprement le système pour remonter à la valeur de c_v et en particulier on écrit le premier principe !

$$\Delta E_\mathrm{c} + \Delta E_\mathrm{p} + \Delta U = W + Q, \tag{2.7}$$

que l'on transforme directement en

$$\Delta U = W + Q \tag{2.8}$$

et la transformation est isochore donc $W = -p_\mathrm{ext}\mathrm{d}V = 0$.

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q \\ C(T_\mathrm{f} - T_\mathrm{i}) &= Q \end{aligned}$$

où C désigne la capacité thermique de l'ensemble {eau + calorimètre} que l'on écrit $C = m_\mathrm{eau}c_{v,m} + Cc$ avec C_c la capacité thermique du calorimètre (parler de la masse en eau du calorimètre).

Évaluons maintenant le transfert Q. Avec l'hypothèse que l'enceinte est bien calorifugée, le transfert thermique correspond alors à l'échauffement de la résistance par effet Joule ! On a alors $Q = RI^2\Delta t$.

$$(m_\mathrm{eau}c_{v,m} + C_c)(T_\mathrm{f} - T_\mathrm{i}) = RI^2\Delta t \tag{2.9}$$

On en tire alors $c_{v,m}$.

2.3 Détente de Joule-Gay Lussac

On fait les schéma des expériences en Figure 2 et on pose les notations qui sont les mêmes que en Figure 1.

L'énergie se conserve car la détente est adiabatique et $P_\mathrm{ext} = 0$ donc $\delta W = \delta Q = 0$, donc pour un gaz parfait il n'y a pas de variation de température !

2.4 Détente de Joule Thomson

C'est l'autre détente classique mais il faut faire des bilans en système ouvert donc peut être trop. On a alors $\Delta H = 0$ Pour un gaz parfait toujours pas de variation de température mais pour un gaz de Van der Waals, l'évolution de la température dépend de la température initiale. On peut refroidir de l'air avec cette méthode car la température critique vaut 625 K.

Conclusion

Le premier principe de la thermodynamique est donc un outil très puissant pour la description des évolutions des systèmes thermodynamiques. C'est un principe de conservation, il autorise la transformation inverse. Pour le compléter il est nécessaire d'introduire un principe d'évolution, ce sera le rôle du second principe.

3 Questions et commentaires

3.1 Questions

-

3.2 Commentaires

-