

# LP12 PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

25 juin 2020

MONNET Benjamin &

## Niveau : L1


## Commentaires du jury

## Bibliographie

- ⚡ **Cap prépa PCSI-MPSI 2013** → y'a tout dedans askip
- ⚡ *Thermodynamique, H-prépa* → assez complet
- ⚡ *Thermodynamique, Diu* → Très (trop) complet/complexe
- ⚡ <http://www.lps.ens.fr/~ebrunet/Thermo.pdf> →

## Prérequis

## Expériences

- Mécanique du point 
- Bases de thermodynamiques (transformations, fonctions)
- Gaz parfaits

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Enoncé du premier principe de la thermodynamique</b>	<b>2</b>
1.1	Energie d'un système thermodynamique . . . . .	2
1.2	Echange d'énergie . . . . .	2
1.3	Enoncé du premier principe . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Etude des échanges d'énergie</b>	<b>3</b>
2.1	Cas des forces de pression . . . . .	3
2.2	Echange de chaleur . . . . .	4
2.3	Capacité calorifique . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Application du premier principe</b>	<b>4</b>
3.1	Calorimétrie . . . . .	4
3.2	Détente de Joule Gay Lussac . . . . .	5
3.3	Détente de Joule Thomson . . . . .	5

## Introduction

Nous avons déjà étudié en mécanique l'énergie mécanique des systèmes que l'on étudiait.

Faire glisser un objet sur une table

Néanmoins, si on considère le système table + objet, on remarque que l'énergie potentielle est constante mais que l'énergie cinétique diminue. Sous quelle forme est donc partie l'énergie ?

## 1 Enoncé du premier principe de la thermodynamique

### 1.1 Energie d'un système thermodynamique

✎ H-prépa

On considère un système composé de  $N$  particules (de l'ordre de  $N_A$ ). Ce système est composé de particules  $i \in [1, N]$  de masse  $m_i$ . On va effectuer un bilan d'énergie sur ce système. On a donc besoin de connaître son énergie potentielle ainsi que son énergie cinétique.

Calculons dans un premier temps son énergie totale dans le référentiel  $\mathcal{R}_0$  lié au laboratoire :

$$E_c = \sum_i \frac{1}{2} m_i (\vec{v}_G + \delta \vec{v}_i)^2 = \sum_i \frac{1}{2} (v_G^2 + \delta v_i^2) = E_c^{macro} + E_c^{int}$$

On distingue donc l'énergie cinétique macroscopique lié au déplacement du centre de masse du système et l'énergie cinétique microscopique lié aux mouvements individuels de chaque particule dans le référentiel de centre de masse.

L'énergie potentielle peut elle aussi se décomposer :

- Une énergie potentielle liée aux forces **extérieures** au système (par exemple le champ de pesanteur généré par un objet extérieur au système)
- Une énergie potentielle interne de chaque composant (liaison chimique par exemple)
- Une énergie potentielle d'interactions entre les différents composants (ex : VdW)

Le premier terme sera noté  $E_p^{macro}$  et la somme des deux autres  $E_p^{micro}$ . L'énergie totale s'écrit donc :

$$E_{tot} = E_c^{macro} + E_p^{macro} + E_c^{micro} + E_p^{micro} = E_m + U$$

On retrouve l'énergie mécanique définie en mécanique (lol) et on voit apparaître un nouveau terme que l'on notera  $U$ , l'énergie interne du système.

**Exemple :** Pour le gaz parfait, on a  $E_p^{micro} = 0$  et  $E_c^{micro} = \frac{3}{2} N k_B T = U$ .

↓ Appliquons maintenant un bilan d'énergie !

### 1.2 Echange d'énergie

Si on applique maintenant le théorème de l'énergie mécanique au système on a :

$$\Delta(E_m + U) = \sum_i \int \vec{F}_{nc} \cdot \vec{v}_g dt + \sum_i \int \vec{F}_{nc} \cdot \vec{v}_i dt$$

- Le premier terme peut se réécrire  $\int \vec{F} \cdot d\vec{l}$ . Autrement dit, on reconnaît ici l'expression du travail des forces extérieures
- Le second terme sera noté  $Q$  et est appelé **transfert thermique**.

## 1.3 Enoncé du premier principe

Avec tout ce que l'on a dit, on peut finalement dire que, pour un système dont l'énergie mécanique macroscopique ne varie pas, on a :

$$\Delta U = W + Q$$

Le premier principe stipule que :

- Cette égalité est vérifiée
- L'énergie interne  $U$  est **additive** et **extensive** et est une fonction d'état

Une fonction d'état est une fonction qui est entièrement déterminée par la connaissance des variables d'état du système ( $P, T, N, V, \dots$ )

Le deuxième point est en fait une approximation car :

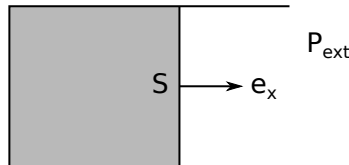
$$E_p(\Sigma_1 + \Sigma_2) = E_p(\Sigma_1) + E_p(\Sigma_2) + E_p(\Sigma_1 \leftrightarrow \Sigma_2)$$

Considérer que  $U$  est extensive revient à négliger les interactions entre les deux sous-systèmes ! De même,  $U$  n'est pas forcément extensive car cela impliquerait que les énergies soient elles-aussi extensive. Ce n'est pas le cas des forces longues portées comme la force gravitationnelle ou la force électrostatique qui évolue en  $N^2$ . Néanmoins, cela reste bien vérifié car :  $E_G \approx \frac{m^2 g}{R^2} \approx 10^{-45} J \ll E_{VdW} \approx 10^{-21} J$ .

↓ *Maintenant, il faudrait s'intéresser d'un peu plus près aux expressions analytiques des grandeurs définies, afin de vraiment pouvoir étudier nos systèmes*

## 2 Etude des échanges d'énergie

### 2.1 Cas des forces de pression



On prend comme système le gaz + le piston. Calculons le travail exercé par les forces de pression :

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{l} = -P_{ext} S \vec{e}_x \cdot dx \vec{e}_x = -P_{ext} dV$$

Autrement dit :

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$$

On suppose ici que l'extérieur est à l'équilibre et donc qu'on peut définir sa pression  $P_{ext}$ . On distingue alors différents types de transformations :

- Les transformations **isochores** :  $V = \text{cste}$ , ce qui veut dire que les forces de pression ne travaillent pas
- Les transformations **monobares** :  $P_{ext} = P_i = P_f$  sans hypothèse entre l'état initial et final
- Les transformations dites **quasi-statiques** : le système est à l'équilibre à tout moment avec l'extérieur, ce qui signifie  $P = P_{ext}$  à tout instant. Dans ce cas là,  $W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$
- Les transformations **isobares = monobare + QS** :  $W = -P \Delta V$

Contrairement à  $U$ , le travail n'est pas une fonction d'état ! Il dépend donc du chemin suivi ! Néanmoins, la somme  $W+Q$  reste bien constante peu importe le chemin suivi !

## 2.2 Echange de chaleur

Les échanges de chaleur  $Q$  sont quant à eux beaucoup plus complexes à déterminer car l'expression trouvée plus tôt est inexploitable.

- On appelle paroi **diatherme** une paroi qui laisse passer les échanges thermiques
- A l'inverse, on appelle paroi **calorifugée** une paroi ne laissant pas passer les échanges thermiques

**Exemple :** deux gaz dans une boîte calorifugée séparée par un piston diatherme

Ainsi, les systèmes calorifugés sont plus faciles à étudier car on a directement  $Q = 0$ .

Néanmoins, on peut aussi remarquer dans certains cas que le temps d'établissement d'équilibre thermique est très grand devant le temps d'équilibre mécanique. On suppose alors la transformation **adiabatique**.

↓ On a exprimé  $W, Q$  mais il manque  $U$   
↓

## 2.3 Capacité calorifique

De manière générale, on peut écrire la différentielle de  $U(T, V)$  :

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

On définit la capacité calorifique à volume constant :

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

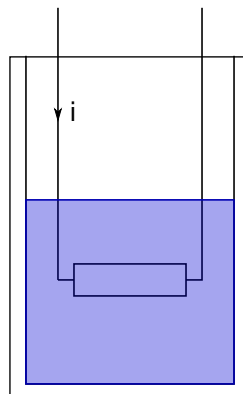
le faire sur H aussi ? sûrement pas

Ainsi, pour une évolution isochore, on aura directement  $\delta Q = dU = C_V dT$ .

Exemple sur GP.

## 3 Application du premier principe

### 3.1 Calorimétrie



#### Mesure de la capacité thermique d'un calorimètre

☞ Quaranta II

⊖

On place une masse connue d'eau dans un vase Dewar, puis on met une résistance chauffante.

Système Calorimètre + eau :

- Chaleur par effet Joule :  $Q = RI^2\Delta t$
- Capa thermique :  $\Delta U = (C_{calo} + mc_{eau})\Delta T$
- Premier principe :  $\Delta U = Q$

D'où :

$$C_{calo} = \frac{RI^2\Delta t}{\Delta T} - mc_{eau}$$

## 3.2 Détente de Joule Gay Lussac

↪ H-prepa p 111

Pendant la transfo, on a  $W = 0 = Q$ !! Donc la température du gaz reste constant!

## 3.3 Détente de Joule Thomson

↪ H-prepa p 112

## Questions

- Une autre unité que les joules utilisée? **La calorie, qui est 1 degré pour 1 gramme d'eau distillée.**
- Comment la capacité calorifique dépend de la température et pourquoi? *Loi de Dulong-Petit à "assez haute température". Autrement de l'exponentielle à basse T?*

Connaissez vous des variables à la fois intensives et extensives? Où placer mc2 dans une approche relativiste du premier principe? Différentes définitions de quasi-statique. Quelle différence avec l'équilibre thermodynamique local? Quand l'expression  $dU = TdS - PdV$  est-elle valable?

Ils ont voulu que j'explique pourquoi on mettait des différentielles pour certaines grandeurs et des delta pour les autres (j'avais fait exprès de ne pas en parler pour qu'ils me le demandent), ils voulaient que j'en vienne à la notion de chemin suivi pendant la transformation. Autre utilité du premier principe? (j'ai parlé du moteur de stirling) Je n'avais pas capté que la calorie et la capacité thermique de l'eau c'était la même chose et du coup il y a eu une confusion dans mon exposé, on me l'a fait remarquer. Sur les forces de pression : je les ai présentées comme des forces orthogonales à une surface, on m'a demandé comment j'expliquerai le concept de la pression d'un gaz à un élève et le lien avec cette définition. J'étais un peu perdue sur cette question, je pense que j'ai mal répondu. Qu'est-ce que l'équilibre thermodynamique? Est-ce que la stationnarité des variables d'état est suffisante? Est-ce que le premier principe et l'identité thermodynamique  $dU = TdS - PdV$  c'est la même chose?

Qu'est-ce que l'équilibre thermodynamique? Est-ce que la stationnarité des variables d'état est suffisante?

Est-ce que le premier principe et l'identité thermodynamique  $dU = TdS - PdV$  c'est la même chose?

Connaissez vous des variables à la fois intensives et extensives?

Où placer mc2 dans une approche relativiste du premier principe?

Différentes définitions de quasi-statique. Quelle différence avec l'équilibre thermodynamique local?

Quand l'expression  $dU = TdS - PdV$  est-elle valable?

Différence entre moteur de Stirling et moteur à explosion? Pourquoi le moteur de Stirling est moins utilisé que le moteur à explosion? Il faut remarquer que dans un moteur de Stirling, pour changer le travail effectué par celui-ci, il faut changer la température de la source chaude, donc attendre que les transferts thermiques s'établissent. De plus, comme on le voit dans le cas du moteur de la collection, il faut optimiser le transfert thermique, ici en forçant une circulation d'air à l'aide d'un second piston.

Moteur à explosion : le gaz est changé entre deux cycles.

**Pourquoi définit-on l'enthalpie ?** Là où l'énergie interne est très pratique à volume constant (ses variations sont alors uniquement dues à des transferts thermiques ou des travaux autres que la pression), elle est avantageusement remplacée par l'enthalpie à pression constante. De plus, nombre de cas pratiques rendent l'enthalpie pertinente : on définit des enthalpies de réactions chimiques, des enthalpies de changements d'états (liées aux chaleurs latentes de changement d'état) ...

**Dans quel référentiel est-on lorsqu'on fait l'étude microscopique de l'énergie ?** Référentiel du laboratoire.

**Tu as parlé de l'énergie potentielle d'un constituant, est-ce correct ?** On parle plutôt de l'énergie potentielle d'interaction du constituant.

**Que signifie  $U$  est une fonction d'état ?** Elle dépend uniquement des variables d'état, internes aux systèmes.

**Dans la formulation du premier principe, on sous-entend que  $W$  et  $Q$  ont la même dimension, était-ce évident historiquement ? Qui l'a mis en évidence, par quelle expérience ?** Au début, Carnot : fluide calorique. Joule avec expériences d'échauffement.

**Applications de la calorimétrie ? Conditions expérimentales à respecter ?** En chimie, pour déterminer des enthalpies de réaction. Volume constante, l'intensité est constante.

**Autre méthode pour mesurer une capacité calorifique ?** Méthode des mélanges (deux corps à températures différentes en contact, on attend l'équilibre thermique).

**Comment adapter le premier principe à un système ouvert (moteur de voiture) ?**

**Quelle expérience permet de vérifier la première loi de Joule ?** Détente de Joule-Gay-Lussac.

**Comment définit-on la capacité calorifique à pression constante ? Différence avec la capacité calorifique à volume constant ?**

**Qui a défini les grandeurs thermodynamiques qui font consensus récemment ?** Prigogine

**Quel capteur de température as-tu utilisé ? Quels sont les autres qui existent ?** Résistance de platine, montage à 4 fils. Thermocouple.

## Remarques

-