LP12 - Premier principe de la thermodynamique.

Gauthier Legrand et Francis Pagaud

27 juin 2020

Bibliographie

- Thermodynamique, **DGLR**
- Hprépa Thermodynamique, **Brébec** (Propre pour l'aspect microscopique)
- Physique tout-en-un PCSI, 5e édition, **Sanz**
- Physique tout-en-un MP, 2014, **Sanz**
- Dictionnaire de physique tome 2 : thermo, **Quaranta**

Pré-requis : Niveau L1

- Modèle du gaz parfait, pression cinétique des gaz
- Equilibre thermodynamique, équation d'état

Table des matières

1 Premier principe de la thermodynamique	2
1.1 Aspects microscopiques de l'énergie	2
1.2 Ecriture du premier principe	3
1.3 Travail et chaleur	3
2 Enthalpie	4
2.1 Transformation monobare	4
2.2 Premier principe industriel	5

3 Calorimétrie	5
3.1 Application du premier principe	5
3.2 Exemple	5

Question : Pourquoi on utilise la dépendance en température de S pour la calorimétrie? S dépend a priori de l'énergie interne, pas de T . Le Diu dit qu'on peut changer de variables, mais que la fonction S ne contient alors plus à elle seule toute l'info contenue par $S = S(U, V, n)$, donc S n'est pas la fonction thermo adaptée. Mais on s'en fout du coup, parce que l'on passe à l'enthalpie. (Diu p. 123)

Reste à faire : diapo.

Commentaires du jury

- 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.

Introduction

En mécanique on a vu tout le formalisme énergétique pour connaître l'évolution d'un système. Or, un fluide est une ensemble de particules, on pourrait le décrire en réalisant ce formalisme pour chaque molécule!

ODG pour de l'eau : on en déduit qu'on a $N \sim 10^{23}$ particules bien souvent...

Problématique : Par quel moyen peut-on décrire l'état d'un système aussi complexe? Qu'est-ce que ça nous apporte?

1 Premier principe de la thermodynamique

1.1 Aspects microscopiques de l'énergie

Source : Hprépa p. 104

-Détail de l'énergie cinétique et potentielle microscopique. **Hyp :** Système fermé. Que des forces intérieures d'interaction dérivant d'une énergie potentielle. Référentiel du labo, échelle méso, le barycentre se déplace à v .

-Pour une particule de masse m . Elle a une énergie cinétique thermique e_T et une énergie cinétique du centre de masse : $\frac{1}{2}mv^2$.

-En sommant sur toutes les particules du volume méso : énergie cinétique $E_c = E_{c,G} + E_{c,T}$, termes de mouvement macro et thermique.

+ terme d'énergie potentielle $E_{P,int}$ et $E_{P,ext}$, on a : $E = E_{c,G} + E_{P,ext} + \underbrace{E_{c,T} + E_{P,int}}_U$

-On obtient l'énergie interne, c'est tout ce à quoi on a pas accès macroscopiquement.

-Propriétés de U rappelées sur slide (Hprépa ou Sanz p. 839) : additivité (hypothèse de couplage faible, cf. Hprépa p. 106), extensivité, fonction d'état. (Diu p. 18 :) Pour un corps pur, on note que U dépend que de T et V : $dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV$.

Application au gaz parfait : Pas d'interactions, donc $E_{P,int} = 0$ et pour l'énergie cinétique moyenne d'une molécule : $e_{c,T} = \frac{3}{2}k_B T$, $E_{c,T} = \frac{3}{2}Nk_B T$, donc $C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \frac{3}{2}Nk_B$, $\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = 0$ (première loi de Joule?). A.N. pour montrer les ODG de cette énergie.

1.2 Ecriture du premier principe

Source : Diu p. 58

Comment ça varie? Comme en méca : théorème de l'énergie mécanique sur chaque particule.

$$\Delta E_{c,G} + \Delta E_{p,G} + \Delta \underbrace{(E_{c,T} + E_{P,int})}_{\Delta U} = \sum W_{nc,ext}$$

On distingue deux termes dans ces travaux, ceux que l'on peut mesurer macroscopiquement et ceux que l'on ne peut pas.

Par exemple, dans un piston, le travail sera $W = \int F_{ext} dx$. A cela on rajoute toutes les contributions microscopiques dûes aux fluctuations auxquelles nous n'avons pas accès : le transfert thermique Q .

Ainsi, on a

$$\boxed{\Delta E_{m,G} + \Delta U = W + Q}$$

, on comprend que la définition plus logique de Q , c'est : $Q = \Delta E_{m,G} + \Delta U - W$. C'est le premier principe de la thermo.

L'analogie entre TEM et 1er principe est délicate en fait, c'est un principe, ça ne se démontre pas. Cette démarche a plus un aspect pédagogique!

Modélisation intéressante dans "Suardet, Thermodynamique" où les forces de travail sont considérées comme des sommes de deux termes, une force en moyenne non-nulle et une autre d'origine thermique, en moyenne nulle. Ça donne le travail et la chaleur.

1.3 Travail et chaleur

Source : Diu p. 58, Diu p. 80

La définition du travail pose un peu problème sans parler de variation infinitésimale de U et de variables conjuguées... Faut faire avec.

Déjà, ils sont comptés positivement si ça rentre dans le système.

$$\text{Travail} : W = \int_0^{x_f} \vec{F}_{ext} \cdot d\vec{x}$$

→ On détaille le cas de la pression. (Diu p. 80). $\vec{F}_{ext} = -P_{ext}S\vec{e}_x$, donc $W = -\int_0^{x_f} P_{ext}S dx = -\int_0^{x_f} P_{ext}dV$. Cette formule est en fait générale, c'est pas que pour les pistons 1D. Mais attention, il faut connaître la dépendance de P en V via l'équation d'état.

Type de transfo :

- Isochore : pas de travail de pression
- Monobare : La pression extérieure reste la même. L'extérieur est supposé à l'équilibre thermo, sa pression est bien définie. Travail de pression : $W = -P_{ext}(V_f - V_i)$
- Isobare : la transformation est dite **quasi-statique** (à définir aussi) = à l'équilibre thermo à tout instant avec l'extérieur (noter la définition proprement). Transformation lente à l'échelle de l'équilibrage du système.

Dans un cas : ajout d'une masse sur le piston. Dans l'autre, compression lente. Dans ce cas-là, on utilise l'équation d'état : $P = \frac{nRT}{V}$, on a donc $W = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$. Petite A.N. au passage.

Chaleur : Se fait du corps le plus chaud au corps le plus froid à l'échelle microscopique, par des chocs moléculaires. Conséquence : l'énergie augmente, mais pas les autres variables d'état primitives (macroscopiques) du système. Ce qui change, c'est la température par exemple.

Type de transfo :

- Monotherme : échange avec une température extérieure constante
- Isotherme : équilibre à tout instant à T_{ext} constante. On avait vu précédemment que l'énergie interne du gaz parfait était proportionnelle à T , donc $\Delta U = 0$.
- adiabatique, $Q = 0$. Système isolé ou transformation très rapide.

-La morale, c'est que la variation d'énergie ne dépend pas du parcours suivi, U est une fonction d'état.

Transition : Mais cette énergie interne qui dépend de V, c'est pas très commode... On contrôle rarement ça, il peut exister des petites fluctuations.

2 Enthalpie

2.1 Transformation monobare

Source : Hprépa p. 120, Sanz p.

-La pression du système peut être mal définie lors d'une telle transfo (**Le faire en notations infinitésimales plutôt**) : $\Delta(E_m + U) = -\int P_{ext}dV + Q + W' = -P_{ext}\Delta V + Q + W'$. Les variations de volume sont souvent présentes (se contrôle mal) donc il existe souvent ce terme de travail. De plus, à l'état final et initial, $P = P_{ext}$, donc $\Delta P = 0$.

Conséquence : $\Delta(PV) = 0$, on peut réécrire le premier principe :

$$\Delta(E_m) + \Delta(U + PV) = W' + Q$$

Dans le cas monobare (toutes les expériences dans l'atmosphère), on s'affranchit des travaux de pression ! C'est l'enthalpie.

On a fait une "transfo de Legendre", H ne dépend pas de V mais de P , $dH = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T dP$. Sanz p. 906 : Cas particuliers des gaz parfaits (seconde loi de Joule) et de la phase condensée indilatable (ODG de la compressibilité). Pour la phase i, compressible, la variation ΔPV_m est petite devant U , à montrer en ODG. $h = u + pv_m$ avec $u \simeq RT \gg Pv_m$

-Loi de Laplace, Hprépa p. 122. Hypothèses : GP, adiabatique réversible. Ainsi : $dU = \delta W = -PdV$. Donc $dH = VdP$, et $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{-VdP}{PdV}$. On en arrive avec les GP à $PV^\gamma = cste$. A.N. dans le Hprépa.

2.2 Premier principe industriel

Source : Sanz MP p. 674

Ca dégage.

-On fait le système ouvert + calcul, tout est dans le Sanz.

-Interprétation : c'est bien la conservation de l'énergie. Application à Joule-Thomson, Hprépa p. 124 pour le principe, exercice 10 pour l'A.N.

-Application : détente de Joule-Thomson

3 Calorimétrie

Source : DGLR p. 78 et p. 86 pour la "théorie"

On se place dans le cas d'un fluide pur monophasé. Bien définir les contraintes, le système eau + calorimètre (+ résistance)

3.1 Application du premier principe

Source : Diu p. 89 pour les calculs rigoureux, Hprépa p.126 sinon.

On obtient que la variation d'enthalpie vaut le transfert thermique. Avec un système adiabatique et des travaux hors pression nuls, c'est izi. De plus, on sait comment varie H avec T via la capacité thermique. On a tous les ingrédients pour le faire !

3.2 Exemple

Source : Hprépa p. 127

-Mention de la méthode des mélanges pour avoir un exemple simple et formel. Mais on dit qu'il existe notamment d'autres méthodes et d'autres travaux : méthode électrique. On ne précise pas trop ça, on lance d'abord l'expérience.

Source : Quaranta tome 2 p.33 -On utilise la méthode des mélanges pour trouver la masse en eau du calorimètre (toutes les capacités calorifiques de l'eau s'annulent dans ce cas-là). Fait en préparation pour éviter les problèmes de thermalisation.

-Expérience de calorimétrie pour déduire la capacité calorifique de l'eau. On utilise un chauffage à l'aide d'une résistance. **Attention, dans le Hprépa il est noté que la méthode électrique apporte une chaleur. C'est faux, c'est un travail, cf Diu p. 80.** Pendant que l'expérience tourne, on fait la présentation. Petite limitation : il y a une autre capacité à ajouter, c'est celle de la résistance. Elle est négligeable. On a négligé les fuits que l'on

-Pour la phase condensée, $C_p \simeq C_V$, voili voilou, l'eau c'est assez fat en terme de capacité.

-Présentation de l'expérience de Joule si on a le temps. Equivalence travail-chaleur, important historiquement.

Conclusion

On a étendu le théorème de l'énergie mécanique d'une manière naturelle, en partant d'un point de vue microscopique. Pleins de conséquences intéressantes qui permet une étude des fluides et des solides, d'intérêt majeur au moment de la révolution industrielle.

Ouvertures possibles : Le second principe.

Commentaires pendant la prépa aux oraux

- Des discussions intéressantes sur les variables des fonctions thermo dans le Diu p. 123 jusqu'à 136.
- Connaître l'expérience de Joule, Diu p. 89
- Le complément III. L. du DGLR phystat est vite fait intéressant, sur la nature statistique de la chaleur et du travail.
- Attention à la définition exacte du travail, qui fait intervenir les variables couplées.
- Certaines valeurs ne sont ni extensives, ni intensives. Mathématiquement, ça peut être des valeurs proportionnelles à la quantité de matière à une certaine puissance, ou même la masse qui dépend des énergies de liaison, et donc pas que du nombre de molécules impliquées. Cela peut même dépendre de la situation, comme pour des résistances en série ou en parallèle.
- La simple affirmation "phase incompressible" ne suffit pas à dire $C_p \simeq C_V$, car la relation de Mayer fait intervenir deux dérivées et non une.

Questions

- Citer différentes méthodes de mesures de coefficients calorimétriques isochores par exemple ? (méthode des mélanges)
- Expliquer le fonctionnement du thermomètre à résistance de platine utilisé (grandeur thermométrique) ? En citer d'autres de type électronique ou thermo-électrique ? (Dépendance de la résistance en température ; thermocouples, jonctions p-n, thermistances)
- Quelle est la différence entre additivité et extensivité ? (additivité : l'énergie d'un système partitionné est la somme de l'énergie de chaque portion ; extensivité : l'énergie est proportionnelle à la quantité de matière)
- Quand a-t-on perte d'extensivité ? (interactions à longue portée)
- Connaissez vous des variables à la fois intensives et extensives ? Où placer mc^2 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 ? Détail du fonctionnement du moteur de Stirling en maquette.
- 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 ? (Je dirais non, car $\delta Q = TdS$ dans le cas réversible uniquement)
- 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.
- 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.
- Qui a défini les grandeurs thermodynamiques qui font consensus récemment ? Prigogine