

LP 19 – Conservation de l'énergie

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 23 juin 2020

Merci à Joachim Galiana pour sa précieuse aide.

Mots-clé : énergie interne, premier principe de la thermodynamique, capacité thermique à volume constant, calorimétrie, transformation adiabatique.

Niveau : BCPST 1

Pré-requis :

- Thermodynamique (énergie interne, capacité thermique, bilan d'énergie) [TS]
- Conservation de l'énergie mécanique (énergie cinétique, énergie potentielle, force conservative) [TS]
- Etats de la matière (phases condensées) [BCPST 1]
- Transformations thermodynamiques (fonction d'état, état d'équilibre, transformation isochore) [BCPST 1]
- Transferts thermiques (distinction qualitative) [BCPST 1]
- Grandeur intensive, grandeur extensive [BCPST 1]
- Dérivées partielles [BCPST 1]

Bibliographie :

- Taillet, *Dictionnaire de physique* [Niveau : **]
- Bresson, *Physique-Chimie BCPST 1^{re} année* [Niveau : *]
- Salamito, *Physique tout-en-un PCSI* [Niveau : **]

Plan proposé

I - Energie d'un système macroscopique	2
A/ L'énergie interne	2
B/ Premier principe de la thermodynamique	3
II - Capacité thermique à volume constant	4
A/ Définition	4
B/ Cas des phases condensées	4
III - Calorimétrie	5
A/ Présentation de la méthode	5
B/ Détermination de la capacité thermique du fer par une expérience de calorimétrie	6

Liste de matériel

Détermination de la capacité thermique massique du fer

- calorimètre muni d'un thermomètre et d'un agitateur ;
- 400 g d'eau ;
- échantillon de fer de masse $m_{Fe} = 200 \text{ g}$;
- étuve thermostatée à $85,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Introduction pédagogique

De nombreux éléments de ce cours ont déjà été introduits en TS. Le but de ce cours est donc de les reprendre en leur donnant une définition plus rigoureuse, à l'aide des outils mathématiques acquis au début de la BCPST 1.

On se concentre sur les phases condensées, de sorte à ce que la bonne fonction d'état soit l'énergie interne. L'enthalpie ne sera introduite que l'année suivante.

Difficulté : faire la différence entre énergie et transfert d'énergie dans l'écriture du premier principe, ce qui permet de comprendre pourquoi on met un "d" ou un "δ" dans l'écriture des bilans élémentaires.

Exemples de TD : déterminer l'état final d'un système après transformation.

Exemples de TP : calorimétrie.

Introduction

On cherche à décrire des transformations thermodynamiques entre deux états d'équilibre. Pour cela, on va pouvoir utiliser un principe de conservation de l'énergie, qui a déjà été introduit en TS, mais que l'on va préciser.

Objectifs – Utiliser le premier principe de la thermodynamique pour déterminer l'état final d'un système après transformation ou la capacité thermique d'une phase condensée.

I - Energie d'un système macroscopique

A/ L'énergie interne

On sait qu'on peut associer à un système macroscopique une énergie cinétique E_c , traduisant son mouvement, et une énergie potentielle E_p , traduisant ses interactions avec l'extérieur (de pesanteur, électrostatique, ...) et associée à des forces conservatives. On peut également associer au système macroscopique un dernier type d'énergie :

Définition – **Energie interne** U : fonction d'état décrivant l'énergie contenue dans les degrés de liberté microscopiques d'un système thermodynamique.

L'énergie d'interne est une fonction d'état **extensive**. Elle est donc additive. On peut alors définir deux nouvelles grandeurs intensives : l'**énergie interne massique** d'un système $u_m = \frac{U}{m}$ et l'**énergie interne molaire** d'un système $u = \frac{U}{n}$. En outre, sa variation au cours d'une transformation ne dépend que des états initial et final, indépendamment du chemin suivi

On peut voir l'énergie interne comme la somme des énergies cinétiques des particules dans le système et des énergies potentielles d'interactions entre elles.

Ainsi, l'énergie totale d'un système est la somme des énergies macroscopiques et

microscopiques :

$$E_{tot} = E_p + E_c + U = E_m + U \quad (1)$$

B/ Premier principe de la thermodynamique

Définition – Premier principe de la thermodynamique : principe de conservation de l'énergie d'un système fermé donnant au cours d'une transformation :

$$\Delta E_{tot} = \Delta E_m + \Delta U = W + Q \quad (2)$$

W représente le travail des forces non conservatives reçu par le système et Q le transfert thermique reçu.

Il s'agit bien d'un principe de conservation car il n'y a aucun terme de création d'énergie dans son expression. L'énergie est simplement transférée du système vers l'extérieur ou inversement.

Usuellement, on écrit le travail reçu comme la somme du travail des forces pressantes sur le système W_p et des autres travaux W' : $W = W_p + W'$.

Pour un système isolé (pas d'échanges avec l'extérieur), on trouve que l'énergie totale du système est constante : $\Delta E_{tot} = 0$. Si de plus il est au repos ($\Delta E_m = 0$), on en déduit que son énergie interne est également constante : $\Delta U = 0$.

On peut réécrire le premier principe sous une forme élémentaire :

$$dE_{tot} = \delta W + \delta Q \quad (3)$$

⚡ On note "d" pour une variation infinitésimale ou élémentaire d'une fonction d'état, ici l'énergie. "δ" représente une petite quantité, ici de travail reçu ou de transfert thermique.

On peut également écrire le premier principe en termes de puissances :

$$\frac{dE_{tot}}{dt} = \mathcal{P}_f + \mathcal{P}_{th} \quad (4)$$

où \mathcal{P}_f est la puissance des forces non conservatives reçue par le système et \mathcal{P}_{th} la puissance thermique reçue.

Par la suite, on se place dans le cas d'un système macroscopique au repos.

II - Capacité thermique à volume constant

A/ Définition

Définition – Capacité thermique à volume constant : énergie thermique à fournir au système pour augmenter sa température d'un Kelvin à volume constant :

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \quad (5)$$

L'énergie interne étant extensive, on peut définir la capacité thermique massique :

$$c_{V,m} = \left. \frac{\partial u_m}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial \left(\frac{U}{m} \right)}{\partial T} \right|_V \quad (6)$$

De même pour la capacité thermique molaire :

$$c_V = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial \left(\frac{U}{n} \right)}{\partial T} \right|_V \quad (7)$$

Il est plus intéressant de travailler avec ces grandeurs intensives car elles sont indépendantes du système étudié et donc tabulées.

B/ Cas des phases condensées

Les phases condensées correspondent aux états de la matière peu compressibles et peu dilatables. Elles subissent donc toujours des transformations isochores.

On peut ainsi écrire la capacité thermique d'une phase condensée :

$$C_V = C = \frac{dU}{dT} \quad (8)$$

On peut ainsi déterminer une expression de la variation de U au cours d'une transformation :

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (9)$$

On peut en outre considérer que la capacité thermique d'une phase condensée varie peu sur les domaines de température étudiés (exemple de l'eau : figure 1). On en déduit alors l'expression :

$$\Delta U = C \Delta T \quad (10)$$

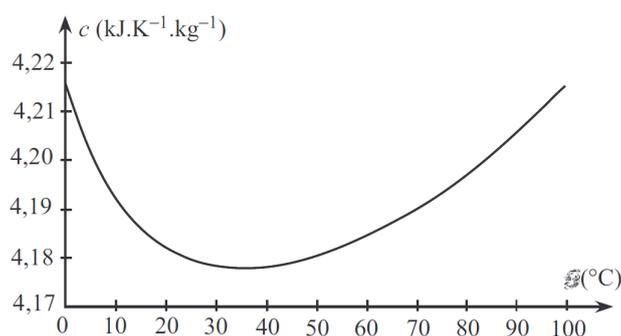


Figure 1 – Variation de la capacité thermique de l'eau entre 0 °C et 100 °C (**Source** : Bresson (p. 525)).

III - Calorimétrie

A/ Présentation de la méthode

Définition – Calorimétrie : étude des propriétés calorimétriques des corps et des transferts thermiques.

On peut donc utiliser la calorimétrie pour déterminer la capacité thermique d'un corps ou sa température finale du système à l'issue d'une transformation.

L'expérience se fait généralement dans un **calorimètre**, enceinte calorifugée munie d'un thermomètre et d'un agitateur pour homogénéiser la température des fluides.

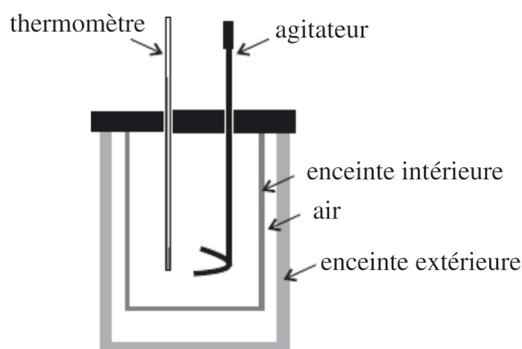


Figure 2 – Schéma d'un calorimètre (**Source** : Salamito (p. 915)).

On peut alors considérer que le système {contenu + parois internes du calorimètre} subit une transformation **adiabatique** : il ne reçoit aucun transfert thermique de l'extérieur ($Q = 0$).

B/ Détermination de la capacité thermique du fer par une expérience de calorimétrie

Expérience

On verse dans le calorimètre $m_{\text{eau}} = 400$ g d'eau très froide et on mesure la température qui se stabilise après quelques instants. On trouve $\theta_0 = 2,0^\circ\text{C}$. On introduit dans le calorimètre l'échantillon de fer, que l'on a préalablement pesé (sa masse est $m_{\text{Fe}} = 200$ g) et qui est initialement à la température d'une étuve thermostatée, $\theta_1 = 85,0^\circ\text{C}$. On vérifie que l'échantillon est bien entièrement couvert d'eau. On attend que la température se stabilise et on mesure la température finale $\theta_F = 6,4^\circ\text{C}$.

Figure 3 – Protocole d'une expérience issue du Salamito (p. 916)).

On suppose que le calorimètre est parfaitement calorifugé. Le système {eau + calorimètre + fer} subit donc une transformation adiabatique et le premier principe de la thermodynamique s'écrit :

$$\Delta U = \Delta U_{\text{eau}} + \Delta U_{\text{calo}} + \Delta U_{\text{fer}} = 0 \quad (11)$$

Il s'agit de trois phases condensées. On peut donc exprimer leurs variations d'énergies internes à partir de leurs variations de températures et de leur capacités thermiques :

$$\Delta U_{\text{eau}} = C_{\text{eau}}(\theta_F - \theta_0) = m_{\text{eau}}c_{\text{eau},m}(\theta_F - \theta_0) \quad (12)$$

$$\Delta U_{\text{calo}} = C_{\text{calo}}(\theta_F - \theta_0) = \mu c_{\text{eau},m}(\theta_F - \theta_0) \quad (13)$$

μ est appelée la **valeur en eau** du calorimètre. Il s'agit de la masse qu'aurait le calorimètre s'il était constitué d'eau, pour un même transfert thermique reçu. Ici, elle a préalablement été évaluée à $\mu = 20$ g.

$$\Delta U_{\text{fer}} = C_{\text{fer}}(\theta_F - \theta_1) = m_{\text{Fe}}c_{\text{fer},m}(\theta_F - \theta_1) \quad (14)$$

On en déduit la capacité thermique massique du fer :

$$c_{\text{fer},m} = \frac{(m_{\text{eau}} + \mu)c_{\text{eau},m}(\theta_0 - \theta_F)}{m_{\text{Fe}}(\theta_F - \theta_1)} \quad (15)$$

| Application numérique – $c_{\text{fer},m} = 490$ J/K/kg.

La valeur tabulée est $c_{\text{tab},m} = 452$ J/K/kg. L'écart avec la valeur expérimentale est dû au fait qu'un calorimètre n'est jamais parfaitement calorifugé : il y a toujours des pertes. De plus, l'agitation produite pour homogénéiser les températures a pu apporter un travail non négligeable au système.

Conclusion

Le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation de l'énergie : elle ne peut qu'être transférée de l'extérieur vers le système ou inversement. On peut utiliser la capacité thermique à volume constant pour exprimer la variation d'énergie interne au cours d'une transformation dans le cas d'une phase condensée et ainsi déterminer l'état final d'un système.

Le premier principe de la thermodynamique ne permet cependant pas de déterminer le sens d'évolution d'une transformation. Il faut pour cela utiliser le second principe de la thermodynamique, introduit dans le cours "Irréversibilité".