

LP12 – PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

6 mai 2019

Marc Lagoin & Ramborghi Thomas

Niveau : L1

Commentaires du jury

- Des exemples concrets d'utilisation du premier principe sont attendus.
- La notion d'équilibre thermo n'est pas toujours bien comprise.

Bibliographie

- ♣ *Cap prépa MPSI-PCSI-PTSI*, **Jérôme Pérez** Bon bouquin pour une leçon niveau L1 mais vieux donc attention aux hors programmes.
- ♣ *Physique tout-en-un PCSTI*, **B.Salamito** Pour bien suivre le programme
- ♣ *Thermodynamique*, **B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet** La bible!!! Comment pourrait-on vivre sans elle? (vous avez 4h pour répondre à cette question.)

Prérequis

- Notion de fonction et variable d'état en thermodynamique
- Théorème de l'énergie cinétique et notion de force conservative.
- Travail mécanique.
- Notion de quantité infinitésimale.
- Notion d'équilibre (thermique, mécanique)

Table des matières

1	Énonciation du premier principe et études des différents terme intervenant dans le bilan	2
1.1	L'énoncé	2
1.2	Définition générale d'une transformation et réversibilité	3
1.3	Présentation des différents types d'énergie échangée	4
2	Application du premier principe à des cas concrets	5
2.1	Étude de la détente de Joule-Thomson	5
2.2	Détermination d'une capacité thermique massique	5
2.2.1	Introduction de l'enthalpie et de la capacité thermique massique	5
2.2.2	1 ^{er} principe dans le cas d'une transformation monobare à l'équilibre mécanique	6
2.2.3	Présentation et réalisation de l'expérience	6

Introduction

Nous commençons par une expérience introductive : il s'agit de la mise en évidence l'échauffement de la paume des mains lorsque nous les frottons 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 nulle. 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 commencerons par énoncer ce principe et détaillerons à quoi correspond chaque terme. Puis, nous verrons qu'il permet d'effectuer des bilans d'énergie sur des systèmes en évolution et nous en donnerons quelques applications.

1 Énonciation du premier principe et études des différents terme intervenant dans le bilan

1.1 L'énoncé

Le premier principe de la thermodynamique est un bilan d'énergie. La version actuelle date de 1845 et fut formulé par Julius Robert von Mayer. Parmi les différentes formes d'énergie que nous avons croisées jusqu'ici, nous pouvons citer :

- l'énergie cinétique $E_c = m v^2$
- les différentes énergies potentielles E_p définies comme l'action de forces conservatives. Nous pouvons citer en guise d'exemple l'énergie potentiel de pesanteur $E_{pp} = m g z$, l'énergie potentiel élastique $E_{pélas} = \frac{1}{2} k x^2$ ou encore l'énergie potentiel électrostatique $E_{pélec} q V$.
- À ces énergies connues nous devons ajouter l'énergie interne U . Lorsque qu'un corps est en équilibre, il existe un référentiel dans lequel il est au repos du point de vue macroscopique que nous appellerons \mathcal{R}_0 (les variables exprimées dans ce référentiel seront indicé par un 0). Mais, même dans ce référentiel, les constituants microscopique continu de s'agiter. c'est cette énergie que nous appelons énergie interne. Elle est définie par :

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_{i0}^2 + E_{pot} \quad (1)$$

Rappel : dans un référentiel galiléen \mathcal{R} qui se meut à la vitesse \vec{V} par rapport à \mathcal{R}_0 , les vitesses \vec{v}_i sont relié à \vec{v}_{i0} par la composition des vitesses :

$$\vec{v}_i = \vec{v}_{i0} - \vec{V} \quad (2)$$

Dans l'expression de l'énergie interne, nous avons une somme sur les N particules composant le système. Il s'agit donc d'une énergie d'origine microscopique.

3 points importants pour l'énonciation du premier principe :

- * Le premier principe suppose que l'énergie interne est une fonction d'état au sens de la thermodynamique ; c'est à dire qu'elle est décrite par un nombre restreint de variable décrivant l'état macroscopique du système. Il s'agit d'une énonciation qui est loin d'être évidente. En effet le système étant constitué d'un très grand nombre de particule (\mathcal{N}_A) pourrait laisser penser qu'il faille un nombre gigantesque de variable pour décrire le système ; ce qui n'est pas le cas. Il s'agit de la force de la physique statistique que vous verrez en 3^{ème} année.
- * Le principe supposent également que U est une fonction extensive. Il s'agit d'une approximation qui revient à négliger les interactions entre les constituants de 2 sous-système. En effet, si nous avons un système A et un

système B, alors l'énergie du système globale (unifié) s'écrit : $U(A \cup B) = U(A) + U(B) + E_{int}(A \cup B)$ ¹. Par exemple, entre 2 masses de gaz dans des récipients accolés, nous négligeons les interactions gravitationnelles entre les 2 masses de gaz et les interactions électrostatiques (Van der Waals). Cette approximation est bien vérifiée dans la plupart des situations usuelles de la thermo comme l'étude d'un moteur. Cependant certains cas comme l'astrophysique requièrent de tenir compte des interactions.

- * Considérons une transformation faisant passer un système initialement dans un état 1 vers un état 2 décrit par un jeu de variables $\{\xi_i\}$ tel que l'entropie, le volume, le nombre de mol d'entité, ect... Alors la variation d'énergie interne s'écrit :

$$U(\{\xi_i\}) - U(\{\xi_f\}) = \delta Q + \delta W + \delta W^x \quad (3)$$

avec Q la chaleur, W le travail et W^x le travail chimique.

Nous devrions, en toute généralité, avoir l'énergie totale du système à gauche et non pas seulement l'énergie interne. Une formule plus générale serait de la forme :

$$\Delta(E_c + E_{p ext} + U) = \delta Q + \delta W + \delta W^x \quad (4)$$

Ces termes supplémentaires seront nuls dans le cas où nous étudierons un système dont l'énergie macroscopique ne varie pas (pas de mouvement macro du centre de masse). C'est le cas pour 90 % des systèmes étudiés en thermodynamique (c'est Marc Magro qui le dit !). La détente de Joule-Thomson que nous étudierons en détail en est un contre exemple.

Il existe a priori une infinité de transformations permettant de passer d'un état à l'autre défini par les valeurs des 3 grandeurs précédemment évoquées. Cependant le premier principe nous affirme que leur somme n'en dépend pas puisque l'énergie interne est entièrement déterminée par définition par le jeu de variable $\{\xi_i\}$. Là est la forme de cette relation !

♪ Transition :

Pour bien comprendre le cadre générale de ce principe, il nous faut définir proprement la notion de transformation thermodynamique et les différents types d'énergie échangés Q et W .

Nous ne traiterons pas W^x qui requièrent des notions qui seront introduites en deuxième année (potentiel chimique). Nous pouvons simplement dire que ce travail apparaît lorsque plusieurs phases sont présentes dans le système.

1.2 Définition générale d'une transformation et réversibilité

Un système isolé n'interagissant pas par définition avec son environnement est un cas idéal et donc non-physique. Dans le cas réel, le système interagit en permanence avec son environnement ; ce qui le conduit à quitter son *état d'équilibre*. Il passe ainsi d'un état qu'équilibre initial à un état d'équilibre final dont le chemin intermédiaire est caractérisé par la *transformation*.

Lors de la transformation, le système est hors-équilibre et les grandeurs thermodynamiques tel que l'entropie la température et la pression sont mal définies. Il est toujours possible théoriquement de passer par des états intermédiaires fictifs infiniment proches les uns des autres. Il s'agit alors d'une succession de transformations infinitésimales. Nous parlons alors de *transformations quasistatiques*. Nous contournerons ainsi les difficultés d'étude de système hors-équilibre. Même si ce chemin ne décrit pas toujours la réalité physique, le premier principe nous informe que seul l'état de départ et celui d'arrivée compte dans le bilan.

Nous appelons *cycle*, une transformation pour laquelle l'état final est identique à l'état initial. Une application du premier principe est que la somme algébrique des différents transferts doit être nulle. L'utilisation de machine thermique repose sur la suivie de cycle.

Un autre type de transformation couramment rencontrée en thermodynamique mais relevant bien souvent de la limite idéale d'un système réel est la *transformation réversible*. Il s'agit d'une transformation quasi-statique dans laquelle le système est constamment à l'équilibre thermodynamique avec le milieu extérieur ; c'est à dire que la

1. Il est important de noter ici qu'il s'agit de la définition de l'additivité et non pas de l'extensivité. Cependant il n'y a pas de distinction entre les 2 définitions à ce niveau d'étude !

température du système doit être quasiment égale à celle du milieu extérieur s'il y a un échange de chaleur, les pression doivent être égale quasiment s'il y a échange de volume, ect... (quasiment signifie ici quantitativement négligeable d'après le Diu). Si une transformation est réversible, alors nous pouvons effectuer la transformation inverse (par le même chemin sinon c'est pas du jeu) et obtenir de nouveau l'état initial.

Transition :

Maintenant que nous avons bien vu à quoi correspondait la transformation passant le système de l'énergie interne U_i à l'énergie U_f (membre de gauche dans le premier principe), nous allons pouvoir voir proprement à quoi corresponde les quantités Q et W à droite de l'égalité.

1.3 Présentation des différents types d'énergie échangée

- Commençons par le travail reçu par le système noté W .

Le travail reçu par le système lors d'une transformation est relié à l'action des forces exercées sur ce système par l'extérieur. Pour l'évaluer, il faut que la force soit connu tout au long du processus. Il faut faire également attention à ce qu'il n'est pas d'autres phénomènes qui rentrent en jeu. Par exemple si nous nous intéressons au travail de traction exercé sur une barre, il est possible que cette dernière s'allonge également en raisons d'une élévation de température par exemple.

Il existe un grand nombre de travail par lesquels 2 système peuvent s'échanger de l'énergie. Nous pouvons citer les forces de pression qui peuvent effectuer sur le système le travail :

$$\delta W = -P_{ext} dV \quad (5)$$

où P_{ext} est la pression du milieu extérieur et dV la variation de volume infinitésimal du système.

Un autre exemple de travail exercée sur un matériau conducteur via une force électrostatique :

$$\delta W = v_{ext} dq \quad (6)$$

où v_{ext} est le potentiel du milieu extérieur et dq la variation de la charge du conducteur. Nous retrouvons ce travail dans l'effet Joule. Si , par exemple, nous appliquons une différence de potentiel aux bornes d'une résistance, nous avons d'après la loi d'Ohm :

$$v_{ext} RI \quad (7)$$

Le travail reçu a donc pour expression :

$$\delta W = RI^2 dt \quad (8)$$

Il faut ici bien faire attention à ce que le travail calculé est bien été reçu par le système et n'est pas été dissipé en partie dans les fils par exemple. Si nous chauffons de l'eau par exemple, il peut être nécessaire de tenir compte du travail nécessaire pour chauffer le récipient.

Dans le cas d'une transformation réversible, nous pouvons prendre pour la pression dans le premier exemple ou le potentiel dans la seconde les valeurs du système. Cependant il est très important de noter que cette remarque n'est valable que lorsque nous supposons le système idéale réversible. Le reste du temps, il faudra veiller à bien prendre les valeurs prise par les variables d'état du milieux extérieur. Le second exemple nous a également montré que la détermination du travail échangé nécessitait une bonne connaissance des lois physiques intervenant dans le problème et ne relevant pas de la thermodynamique. Une fois bien déterminé, cette grandeur nous donne des informations sur les variables d'état du système donc sur des informations thermodynamiques.

- Nous allons maintenant proposer une définition de la chaleur.

Cette tâche est plus compliquée ici car nous n'avons plus le parallèle avec la mécanique ; il s'agit d'un nouveau moyens d'échange d'énergie. Historiquement, le premier principe à servis à définir cet inconnu. Nous pouvons en effet dire que, par principe de conservation de l'énergie, si la variations d'énergie interne du système diffère des travaux reçus (ou fournis) du milieux extérieur alors ce système a reçu (fournit) de l'énergie sous sous une autre forme. Nous écrivons :

$$Q = \Delta U - W - W^x \quad (9)$$

Si nous considérons un système fermé et rigide qui reçoit uniquement de la chaleur du milieu extérieur les variables d'état extensives ne varient pas (nombre de particules, volume, etc ...) excepté l'énergie. Les propriétés macroscopiques du système ne sont donc pas modifiées cependant son énergie augmente. Nous avons en effet modifié le mouvement microscopique des constituants du système sans pour autant le sortir de son équilibre macroscopique (pas de transition de phase).

Nous pouvons donc dire que le transfert d'énergie sous forme de chaleur traduit au niveau macroscopique des processus physiques qui se produisent fondamentalement à l'échelle microscopique (on dit merci au Diu pour cette phrase qui claque!).

Il existe trois modes de transfert thermique par la chaleur :

- ◊ la convection : fluide qui passe alternativement au contact d'un corps chaud et d'un corps froid.
- ◊ le rayonnement : un corps à une température donnée émet un rayonnement électromagnétique qui est susceptible d'être absorbé par un autre corps.
- ◊ la conduction : transfert d'énergie au niveau microscopique. Les particules les plus excitées donnent une partie de leur énergie à leur particules voisines moins excitées et ainsi de suite de proche en proche.

Le travail et la chaleur sont tous les deux des modes de transfert de l'énergie et s'exprime en joules $J = N \cdot m$. Pour se fixer les idées :

- * 1J correspond à l'énergie nécessaire pour élever une pomme (100g) d'une hauteur de 1m dans le champ de pesanteur terrestre.
- * 4,18J (une calorie) correspond à l'énergie nécessaire pour élever la température d'un gramme d'eau de $1^\circ C$ (de $14,5^\circ C$ à $15,5^\circ C$).
- * 1000J correspond la quantité de chaleur dégagée en dix secondes par une personne au repos. C'est également l'énergie consommée par une requête Google.
- * 1MJ correspond à 16,7min de chauffage par un radiateur de 1000W.

♪ Transition :

Maintenant que nous avons correctement défini le premier principe et caractérisé les différents types d'énergie échangée, nous allons désormais nous intéresser à l'application de ce principe de conservation à l'étude des transferts thermiques entre systèmes concrets.

2 Application du premier principe à des cas concrets

2.1 Étude de la détente de Joule-Thomson

Nous allons commencer par étudier la détente d'un gaz. La détente de Joule et Gay-Lussac est une détente connue dont il faut avoir le principe à l'esprit. Pour cela nous pouvons lire la sous-partie qui lui est dédiée p696 du Cap Prépa.

Pour notre part, nous allons présenter la détente de Joule-Thomson. Cette dernière est également bien détaillée p697 à 701 du même livre.

2.2 Détermination d'une capacité thermique massique

2.2.1 Introduction de l'enthalpie et de la capacité thermique massique

Comme second exemple d'application, nous allons calculer la capacité thermique massique d'un métal (cuivre, aluminium ou fer). Il s'agit d'une grandeur qui mesure l'énergie qu'il faut transférer à un corps pour augmenter sa température d'un kelvin. Pour déterminer cette grandeur, nous allons effectuer de la calorimétrie. Ce terme regroupe l'ensemble des techniques en thermodynamique permettant la mesure des quantités de chaleur. Vous verrez plus tard que ces techniques sont très utilisées pour déterminer l'énergie libérée par une réaction chimique.

En générale les variables d'état T , V et P suffisent à décrire un système homogène. Ces 3 variables sont liées par une équation d'état de la forme $f(T, P, V) = 0$ où la fonction f est caractéristique du système considéré. Par conséquent seul 2 variables sont indépendantes.

Dans notre cas, l'étude va porter sur une phase condensée. Par conséquent, nous considérons que les variations du volume molaire sont négligeables. Il est alors intéressant de choisir le couple de travail (T, P) puisque nous considérons P constant. La fonction thermodynamique la plus adaptée à notre problème n'est plus l'énergie interne U mais l'enthalpie H . Il s'agit d'une grandeur extensive et est définie par :

$$H = U + PV \quad (10)$$

Dans ce cas où la pression est constante, nous définissons la capacité thermique à pression constante pour un système fermée C_P exprimée en $J \cdot K^{-1}$ telle que :

$$dH = C_P dT \quad (11)$$

Il s'agit ici encore d'une grandeur extensive. Nous définissons également la capacité thermique massique à pression constante c_P par :

$$C_P = m c_P \quad (12)$$

Si nous pouvons considérer que la capacité thermique ne dépend pas de la température, alors :

$$\Delta H = m c_P \Delta T \quad (13)$$

2.2.2 1^{er} principe dans le cas d'une transformation monobare à l'équilibre mécanique

Pour rappel : une évolution monobare est une évolution dans laquelle la pression extérieure est constante. Les états initial et final sont considérés à l'équilibre, d'où :

$$P_i = P_f = P_{ext} \quad (14)$$

Comme nous l'avons vu précédemment, le travail exercée par les forces de pression s'écrit :

$$\delta W_P = -P_{ext} (V_f - V_i) = -P_f V_f + P_i V_i = -\Delta(PV) \quad (15)$$

et le premier principe s'écrit :

$$\Delta U = W_P + W_{autre} + Q \quad \longrightarrow \quad \Delta H = W_{autre} + Q \quad (16)$$

Dans le cas où il n'y a pas d'autre travail que celui des forces de pression, nous obtenons simplement que la variation d'enthalpie est une mesure de la chaleur échangée. C'est dans ce cas que nous nous trouverons pour notre expérience.

2.2.3 Présentation et réalisation de l'expérience

Pour mesurer la capacité thermique d'un morceau de métal, nous allons utiliser un calorimètre. Il s'agit d'un récipient fermé dans lequel il y a une cuve. Le couvercle est percé de manière à pouvoir introduire un thermomètre permettant de connaître à toute instant la température ainsi qu'un agitateur permettant de rendre la phase homogène si cette dernière est à l'état liquide. Ce récipient peut être considéré comme isolé du milieu extérieur sur des temps courts correspondant à ceux nécessaires pour réaliser notre expérience.

Il est important de bien définir le système thermodynamique étudié. Ici, il s'agira de l'ensemble calorimètre + son contenu. Ce système sera, comme nous l'avons dit, supposé isolé. La capacité du calorimètre doit être prise en compte ici car cette dernière n'est pas négligeable ici. Plutôt que de capacité thermique nous parlons plutôt de valeur en eau du calorimètre. Il s'agit de la masse d'eau qui aurait la même capacité thermique que le calorimètre. Cette valeur doit être obtenue en préparation.



Mesure de la masse en eau du calorimètre



⊗ En préparation

Remplir le vase Dewar avec une masse d'eau m_1 d'environ 300g mesurée précisément. Relever la température T_1 de l'eau avec un thermocouple relié à un boîtier. Faire chauffer de l'eau dans une bouilloire, puis en verser une masse

m_2 d'environ 300g mesurée précisément dans un bécher. Relever sa température T_2 puis l'introduire elle aussi dans le calorimètre et fermer ce dernier. Suivre l'évolution de la température avec un thermocouple à un seul brin sur un oscilloscope en mode Défilement. Une fois que celle-ci est stabilisée, la relever. On la note T_f . On peut aussi utiliser les thermocouples qui peuvent se relier à Latis-Pro, associés à un thermocouple de type K).

Si μ est la masse en eau du calorimètre, la conservation de l'enthalpie fournit, sachant que $Q = 0$ car le calorimètre est calorifugé :

$$(m_1 + \mu) c_{eau} (T_f - T_1) + m_2 c_{eau} (T_f - T_2) = 0 \quad (17)$$

D'où :

$$\mu = \frac{m_2 (T_f - T_2) + m_1 (T_f - T_1)}{(T_f - T_1)} \quad (18)$$

On attend un résultat de l'ordre de la dizaine de grammes.

L'expérience à réaliser ainsi que le traitement du résultat est très bien expliqué par 896 du J'intègre tout-en-un et ne sera donc pas réécrite ici.

Conclusion

Comme nous l'avons vu, le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation l'énergie. 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.

Ce principe permet également de déterminer des caractéristiques physiques des systèmes étudiés (la capacité thermique par exemple) 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 que nous pouvons observer sont irréversibles, et ont donc un sens privilégié. Cela nécessitera l'introduction du second principe de la thermodynamique dans un prochain cours.