

LPS 6 : Premier principe de la thermodynamique.

Alexandre Pricoupenko - Rémi de Guiran

Niveau : L1

Prérequis : Mécanique. Système fermé. Système thermodynamique. Variables d'état.
Equilibre thermodynamique. Modèle du gaz parfait. Travail forces de pression.

Expérience quantitative : Mesure de la capacité thermique massique de l'eau.

Références : Thermodynamique Olivier et Gié. Thermodynamique Perez

Table des matières

I Premier principe	2
I.1 Enoncé du premier principe	2
I.2 Commentaires	2
I.3 La détente de Joule Gay-Lussac	3
II Enthalpie et calorimétrie	4
II.1 Définition	4
II.2 Calorimétrie	5
III Premier principe pour un système ouvert (pas le temps je crois)	7
III.1 Détente de Joule Kelvin	7
IV Remarques et Questions	7

Introduction

On a vu dans les cours précédents différentes formes d'énergie macroscopiques qui existaient et on a défini l'énergie mécanique E_m d'un système fermé tel que $E_m = E_c + E_p$ avec E_c l'énergie cinétique macro et E_p l'énergie potentielle macro¹.

En particulier, pour un système fermé soumis exclusivement à des forces conservatives, typiquement un objet soumis à un champ de pesanteur où l'on néglige les forces de frottements, (on jette la craie en l'air), on a vu qu'on avait conservation de l'énergie mécanique : l'énergie potentielle se transformant en énergie cinétique ou vice versa.

Maintenant, prenons un cas un peu plus complexe où les forces de frottements ne sont plus négligeables : on fait glisser un objet sur la table.

On suppose le système (objet+table) fermé et isolé mécaniquement²) et on suppose la table fixe, manifestement, l'énergie mécanique du système a diminué entre l'instant initial où j'ai lancé l'objet et l'instant final où l'objet est au repos.

1. Relatives à des forces conservatives (extérieures + intérieures ?)

2. On peut se demander si il est préférable ou non d'avoir déjà parlé de transfert thermique mais on casse alors un peu le fil rouge de l'introduction ...

Où diable est alors passé l'énergie dissipée par les frottements ? S'est-elle perdue définitivement ? Doit-on ainsi renoncer à la conservation de l'énergie ? Ou a-t-elle été transformée sous une autre forme que l'on ne perçoit pas ici ?

Nous voilà un peu embêté, et voilà qu'en se frottant les mains pour y enlever la craie on remarque quelque chose :

On constate une élévation de température du système de nos 2 mains (on peut alors supposer par analogie la même chose pour le système (objet + table) mais que dans ce cas c'était imperceptible) ! Voilà qui nous met sur la bonne voie : en effet, on a déjà parlé de la notion de température et on a vu qu'elle était une mesure de l'agitation thermique, et plus particulièrement d'une énergie cinétique microscopique !

L'idée qui émerge alors, c'est de prendre en compte cette échelle microscopique dans notre bilan d'énergie.

C'est tout le sujet de la leçon d'aujourd'hui, où on va introduire un principe qui traduit la conservation de l'énergie, principe prenant en compte l'échelle macroscopique comme microscopique.

I Premier principe

I.1 Enoncé du premier principe

Pour tout système fermé, il existe une fonction U appelée énergie interne, fonction d'état³, extensive, dont la variation au cours d'une transformation vérifie :

$$\Delta(E_m + U) = W + Q \quad (1)$$

W est la somme des travaux des forces extérieures macroscopiques non conservatives.

Q est appelé transfert thermique et correspond à un transfert d'énergie, par convention compté positivement de l'extérieur vers le système, ne s'effectuant pas par travail de force macroscopique. Dans notre cadre d'étude à l'échelle macroscopique pour un système fermé, ces échanges peuvent se faire par conduction, par rayonnement, ou par convection.

⁴

Remarque : On définit pour la suite l'énergie totale du système $E = E_m + U$.

I.2 Commentaires

1) L'avancée fondamentale du premier principe de la thermodynamique pour la physique réside dans le postulat de l'existence d'une énergie interne et de ses propriétés remarquables.

On voit que U se confond avec l'énergie totale du système lorsque l'on retranche à cette dernière l'énergie mécanique relative à des énergies macroscopiques.

→ L'énergie interne U est relative à l'énergie du système à l'échelle microscopique. Elle comporte différentes contributions : une énergie cinétique microscopique (quo'on a calculé pour un gaz parfait monoatomique dans un cours précédent), ainsi que les énergies potentielle d'interaction microscopique. Dans le cas général, sa valeur n'est ni mesurable, ni calculable. On peut néanmoins avoir accès à ses variations ΔU .

3. Dans un état d'équilibre thermodynamique elle ne dépend que d'un petit nombre de paramètres d'état caractérisant le système (variables d'état).

4. Sur Wikipédia on peut lire : Le travail W est un transfert ordonné d'énergie entre un système et le milieu extérieur.

Le transfert thermique Q est un transfert désordonné d'énergie entre le système et le milieu extérieur. Ce dernier point est bizarre si on parle de rayonnement qui est un certain mode de transfert thermique donc on évitera

Important : Ce qui est remarquable selon le 1er principe, c'est que U est fonction d'état, i.e. elle ne dépend que d'un petit nombre de variables d'état à l'équilibre thermodynamique.

Variation de U avec la température T . Définition de C_v . Rappel cas du gaz parfait et valeur de C_v .

Etre chaud pour les quest gaz courbe de C_v en fonction de la temperature voir femtophysique cours phys stat section GAZ PARFAIT DE PARTICULES COMPOSITES de la page Lien rapide ici) (degres de liberté theoreme equipartition vibration rotation etc ...!)

2) L'hypothèse d'extensivité reste valable pour des systèmes à faible couplage, i.e. où l'on va négliger les nouvelles interactions qui pourraient avoir lieu en réunissant 2 sous-systèmes.⁵

3) Le 1er principe fait apparaître que le travail et le transfert thermique sont les deux modes possibles de transferts d'énergie. Il sont *équivalents* au sens qu'on peut apporter un système initial dans un nouvel état final en n'utilisant par exemple qu'un travail W ou respectivement un transfert thermique. (on fait tourner des pales avec un moteur dans une solution qui va alors se rechauffer/on trempe la solution dans un bain thermostaté de plus haute température)

Rmq : Si $W > 0$ (resp. $Q > 0$), le travail (resp. le transfert thermique) est effectivement reçu et cela contribue à une augmentation de l'énergie du système fermé.

4) L'énergie totale apparaît comme une grandeur conservée pour un système fermé et isolé ($W = Q = 0$), ce qui montre que le 1er principe traduit une conservation de l'énergie. (on peut montrer que les exp en intro peuvent très bien être expliqués avec ce 1er principe!)

→ L'univers étant un système isolé, on pourra appliquer à l'énergie de l'univers un vieil adage bien connu (et utilisé à tort pour la conservation de la masse) : *Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme*. Ainsi lorsqu'on entend parler de production d'énergie, il ne s'agit pas d'y voir une création d'énergie, mais une transformation d'énergie! (ex : éolienne : vent-mécanique-électrique, feu de bois énergie chimique bois-énergie interne air etc ...)

5) Souvent en thermodynamique on s'intéressera à des systèmes au repos macroscopiquement sans variation d'énergie potentielle macroscopiques d'où $\Delta U = W + Q$.

6) La variation de l'énergie interne ne dépend pas du chemin suivi entre deux états d'équilibre (c'est aussi le cas pour E_m). Ce n'est pas le cas pour le travail W , et donc pour Q également.

Une conséquence importante, c'est qu'on pourra ainsi choisir le chemin qui nous arrange pour calculer certaines grandeurs à l'équilibre.

De plus, pour une évolution infinitésimale, on écrira :

$$dE_m + dU = \delta W + \delta Q \quad (2)$$

Car W et Q ne s'identifient pas à la variation d'une fonction et on utilisera donc des δ pour qualifier leurs variations infinitésimales au lieu des différentielles totales exactes d .

I.3 La détente de Joule Gay-Lussac

On considère le système p.146 (Olivier et Gié Thermo). Deux enceintes de volume V communiquent par un robinet. Parois indéformables et système calorifugé. Dans l'état initial on a les particules qui évoluent dans un volume $V_i = V$ (l'autre compartiment correspond à du vide)

Ou ouvre le robinet : le fluide se répartit dans les deux compartiments jusqu'à atteindre un nouvel état d'équilibre avec un volume $V_f = 2V$.

On applique le 1er principe au système (fluide + vide + paroi) pour étudier cette transformation :

5. La courte portée des interactions dans un gaz réel (de van der Waals?) nous assurera l'extensivité de U dans la limite des grands systèmes.)

$$\Delta U = W + Q = 0 + 0 = 0 \quad (3)$$

→ Au cours d'une détente de Joule Gay Lussac d'un fluide quelconque, l'énergie interne U est conservée.

Pour un gaz parfait monotamique de nombre de moles n de température T , on a montré que $U = \frac{3}{2}nRT (= \frac{3}{2}Nk_B T$ cf $R = k_B N_A$)

On a ainsi $T_I = T_F$.⁶

Prenons maintenant un gaz réel monoatomique. Selon le modèle du gaz de van der Waals monoatomique⁷ on peut montrer que :

$$U = \frac{3}{2}nRT - \frac{n^2 a}{V} \quad (4)$$

Où le terme $-\frac{n^2 a}{V}$ est relié à une énergie d'interaction typique, en particulier relative à des forces attractives entre deux dipôles dont l'énergie potentielle est $\propto -1/r^6$. a est appelé terme de cohésion (s'exprime en unités SI en $J.m^3.mol^{-2}$).⁸

ODG : $a(Ar) \sim 1,4 bar.L^2.mol^{-2} \sim 10^{-1} J.m^3.mol^{-2}$ attention c'est un cas typique pour un gaz monoatomique mais il y a des cas bien différents ; ex de l'hélium $a(Ar) \sim 0,03 bar.L^2.mol^{-2}$

→ On vérifie que U est extensive en développant $n = N/N_A$ et en voyant que U est proportionnel à N (variable extensive) $\times$ terme intensif (cf T et densité particulaire N/V ici).

On montre aisément que :

$$\Delta T \equiv T_F - T_I = -\frac{na}{3RV} \quad (5)$$

La mesure de ΔT permet ainsi de remonter au paramètre a du gaz de Van der Waals. (voir olivier et gié maybe pour la discussion qualitative du signe -, mais attention maybe un peu bullshit jme souviens plus en fait)

II Enthalpie et calorimétrie

Beaucoup d'évolution thermo ont lieu au contact de l'atmosphère qui maintient une pression P_{ext} constante, les transfo sont donc monobares.

Soit un système fermé soumis aux seules forces de pression. Soit I l'état initial et F l'état final d'équilibre on a $P_e = P_I = P_F$

Si on applique le premier principe $\Delta U = W + Q$ et on a $(U_F + P_F V_F) - (U_I + P_I V_I) = Q$

II.1 Définition

Définition de l'enthalpie H

$$H = U + PV \quad (6)$$

6. On dit alors parfois que la détente de Joule Gay Lussac est isotherme mais c'est un abus de langage, pendant l'évolution la température n'est pas définie.

7. On se rappellera que $(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$

8. Cette valeur est à relier à un potentiel moyen cf approche de champ moyen où on intègre sur tout l'espace et on exclue un certain volume cf repulsion principe de pauli) ($a \sim u_0 v_0$ avec u_0 minimum du potentiel de Lennard Jones et v_0 le volume propre d'une molécule) Voir Diu Physique Statistique.

On vérifie que H est

- extensive
- une fonction d'état

Au cours d'une évolution monobare d'un système fermé :

$$\Delta H = Q \quad (7)$$

C'est le cas à fortiori lorsqu'on a une transformation isobare.

Capacité thermique à pression constante.

$$C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P \quad (8)$$

Plus souvent on utilise la capacité thermique massique $c_p = C_p/m$

Cas du gaz parfait :

On a $H = U + PV = U + nRT$, or d'après la 1ere loi de Joule U ne dépend que de T, donc :

- H ne dépend aussi que de T (2e loi de Joule).
- On derive / à T et on obtient la relation de Mayer
- Pour une phase condensée (solide, liquides), on suppose que $dH \approx dU$ (le volume molaire d'une phase condensée est très faible... oui mais / a qui ici) à et donc que $c_v \approx c_p$ Etre chaud pour les questions sur dulong et petit pour les capacités calorifiques sur les solides⁹

II.2 Calorimétrie

Considérons un calorimetre, ie un vase calorifugé de capacité thermique que l'on remplit d'eau de capacité thermique massique c_e .

Ici, l'idée est va être de remonter à la valeur de la capacité calorifique massique de l'eau c_{eau} .¹⁰

On va s'intéresser au système (calo + son contenu), le système étant en contact avec l'atmosphère par les petites ouvertures laissant passer l'agitateur et le thermometre, on va utiliser la fonction enthalpie car on va avoir des transformations monobares. Or le système étant calorifugé ($Q=0$) on aura donc entre 2 états d'éq du système :

$$\Delta H = 0 \quad (9)$$

Tout d'abord il nous faut de déterminer la capacité calorifique du calorimètre C_0

Ici EXPERIENCE A FAIRE EN PREPARATION! ON DONNE DIRECT C_0 dans la leçon c'est mieux.

On adopte la technique des mélanges. On va supposer ici que que les coefficients calorimétriques ne dépendent pas de la température (ie varient très peu sur la plage de température)

$$(C_0 + m_e)(T_f - T_1) + m_2 c_e (T_f - T_2) = 0 \quad (10)$$

$$\mu \equiv \frac{C_0}{c_e} = \frac{m_2(T_2 - T_f)}{T_f - T_1} - m_1 \quad (11)$$

9. wiki : La loi de Dulong et Petit sur la chaleur spécifique des solides se déduit très simplement de ce qui précède. On considère un cristal composé de N atomes. Chacun de ces atomes occupe une position d'équilibre autour de laquelle il peut osciller. Ce mouvement peut se faire dans les trois directions de l'espace, de manière indépendante. Le solide peut donc être considéré en première approche comme un système de $3N$ oscillateurs harmoniques indépendants.

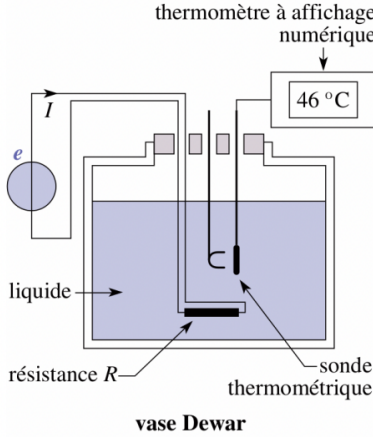
On a vu précédemment qu'un oscillateur harmonique a une énergie moyenne $k_B T$. L'énergie moyenne totale du solide est $3Nk_B T$, sa chaleur spécifique est $3Nk_B$. La chaleur spécifique molaire de ce matériau est donc $3R$ (cf $R = k_B N_A$ où R est la constante universelle des gaz parfaits. On retrouve bien la loi de Dulong et Petit selon laquelle la chaleur spécifique molaire des solides est indépendante de la nature du solide et égale à $3R$, soit environ $6 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$. On peut continuer à aller plus loin : dépendance en température? cf modèle einstein (voir wiki dulong et petit ou cours de phys stat)!!

10. On peut aussi remonter à des valeurs d'enthalpie de fusion mais on a pas encore défini tout ça ici

où μ est appelée la *masse en eau* du calorimètre.

Méthode électrique

Une fois la masse équivalente en eau du calorimètre connue, on va pouvoir déterminer la capacité thermique de l'eau grâce à une autre expérience de calorimétrie. Pour ce faire, on utilise le montage suivant :



Cette fois, au lieu de mettre en contact deux systèmes avec des températures différentes, nous allons étudier l'échauffement d'un unique corps provoqué par l'apport d'un travail électrique. Pour cela on introduit dans le calorimètre une masse m d'eau puis on plonge dans l'eau une résistance chauffante alimentée par une tension e et un courant i fournis par une alimentation stabilisée. Le travail électrique fourni par le générateur au système pendant une durée Δt est alors :

$$W_{\text{élec}} = ei\Delta t \quad (33)$$

L'application du premier principe au système constitué du calorimètre donne alors :

$$\Delta H = W_{\text{élec}} \quad (34)$$

Si on note T_i la température de l'eau avant échauffement et T_f la température de la masse d'eau à la fin de l'expérience on a alors :

$$(m + M)c_{\text{eau}}(T_f - T_i) = ei\Delta t \quad (35)$$

On a alors :

$$c_{\text{eau}} = \frac{ei\Delta t}{(m + M)(T_f - T_i)} \quad (36)$$

à comparer avec la valeur de la calorie. Si l'on compare cette valeur avec celles d'autres matériaux, on voit que l'eau liquide a une capacité thermique particulièrement importante.

Conclusion

Ajd principe fondamental de la vie de tout les jours et au coeur des problematiques actuelles du monde. Loi qui régit des enjeux majeurs de notre siecle.

en fonction de là où on est chaud :

Ouverture 1 : on n'a donné ici aucun critère d'évolution, alors que l'on voit d'expérience que certaines transformations vont être possibles et d'autres non (exemple Joule Gay Lussac on n'observe

Substance (phase solide)	Capacité thermique massique (J K ⁻¹ kg ⁻¹)
Asphalte	1 021
Brique	840
Béton	880
Granite	790
Gypse	1 090
Marbre	880
Sable	835
Verre	720 ⁴
Bois	≈ 1200-2700 ^{5,6}

pas la transfo inverse mais rien ne l'empêche a priori ici). Cela mène à l'établissement d'un second principe de la thermodynamique. (meilleure ouverture que l'autre d'un pt de vue physique)

Ouverture 2 : premier principe pour un système ouvert

III Premier principe pour un système ouvert (pas le temps je crois)

III.1 Détente de Joule Kelvin

énergie interne massique u volume massique v ($= 1/\rho$?) vitesse c

def système fermé Σ^* conservation de la masse $M^*(t+dt) = M^*(t)$ en régime permanent $dm_1 = dm_2$

1^{er} principe système fermé

en amont $\delta W_1 = -p_1 dV_1 = p_1 v_1 dm$

en aval $\delta W_2 = -p_2 dV_2 = p_2 v_2 dm$

$$\Delta(h + e_c + e_p) = w_u + q \quad (12)$$

Maintenant

IV Remarques et Questions

En thermodynamique, un équilibre thermodynamique correspond à l'état d'un système ne subissant aucune évolution à l'échelle macroscopique. Les grandeurs intensives caractérisant ce système (notamment la pression, la température, les potentiels chimiques) sont alors homogènes dans l'espace et constantes dans le temps.

Est-ce que le 1^{er} principe suppose que les forces microscopiques intérieures dérivent toutes d'une énergie potentielle?

Une fonction d'état est une fonction de grandeurs appelées variables d'état, qui définissent l'état d'équilibre d'un système thermodynamique. Les variables d'état sont par exemple la température T , la pression p , le volume V ou le nombre de moles n_i .

ODG : ce qui suit est à vérifier $L_{eau}^{fus} = 334 \text{ kJ.kg}^{-1}$. Pour liquéfier 1 kg d'eau à 0°C il faut environ 3.10^5 J , ce qui est presque l'équivalent de l'énergie pour chauffer 1 kg d'eau de 0 à 100°C. (cf $c_e \sim 4000 \text{ J.kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)