
PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Niveau

Commentaires du jury

—

Bibliographie

—

pré-requis

- échelle mésoscopique
- gaz parfaits ?

Expériences

—

Table des matières

1	Conservation d'énergie ou premier principe	2
1.1	Energie interne d'un système	2
1.2	Premier principe de la thermodynamique	2
1.3	Modes de transfert d'énergie	3
1.3.1	Travail d'une force	3
1.3.2	Transfert thermique	3
1.3.3	Capacité calorifique	3
1.3.4	Bonus : Équivalence travail-transfert thermique : l'expérience de Joule	4
2	Détente d'un gaz	4
2.1	Détente de Joule-Gay-Lussac	4
2.2	Détente de Joule-Thomson	4
2.2.1	Présentation	4
2.2.2	Premier principe en système ouvert	6
2.2.3	Retour sur la détente :	7
3	Application au réfrigérateur	7
3.1	Principe d'un réfrigérateur	7
3.1.1	Schéma de principe	7
3.2	Relation thermodynamique	8
3.2.1	Présentation du diagramme	8
3.2.2	Tracé sur le diagramme	9
3.2.3	Application numérique	9

Introduction

Si on fait glisser une masse sur une table, on se rend compte que la masse s'arrête. Nous avons vu en mécanique que le forttement dissipait de l'énergie. Mais où va cette énergie ? En "chaleur" ! pour en avoir une intuition, frottez vous les main !

Dans cette leçon, on va expliciter le premier principe de la thermodynamique, c'est à dire établir une loi de conservation de l'énergie prenant en compte les transferts thermique. Nous allons ainsi poser les bases de la thermodynamique. Nous allons ensuite appliquer cela pour de vrai !

1 Conservation d'énergie ou premier principe

1.1 Energie interne d'un système

Commençons par définir notre système. On note Σ notre système, il est constitué de N particule contenue dans une surface fermé. C'est un système fermé. Tout le reste n'appartient pas au système. (on peut prendre l'exemple d'un gaz dans une boite.) On le suppose de plus à l'équilibre. Tout ce que l'on va dire ne s'applique qu'à l'équilibre !

L'énergie totale de notre système s'écrit :

$$E_{tot} = E_c + E_p = E_{c;macro} + E_{c;micro} + E_{p;int} + E_{p;ext} = E_m + U$$

- $E_{c;macro} = \frac{m_{tot}v_g^2}{2}$ centre de masse ($\sum m_i \vec{v}_i = m \vec{v}_g$)
- $E_{p;ext}$ l'énergie potentiel du à l'extérieur comme l'énergie potentiel
- $E_{c;micro} = \sum \frac{m_i}{2} (v_i^*)^2$ avec $\vec{v}_i^* = \vec{v}_i - \vec{v}_g$. (il n'y a pas de terme croisé en faisant le calcul)
- $E_{p;int}$ correspond à l'interaction entre les particules. Par exemples les interaction de Van der Waals dans un gaz de Van der Waals.

On a alors :

$$E_m = E_{c;macro} + E_{p;ext} \quad \text{et} \quad U = E_{c;micro} + E_{p;int}$$

Globalement, U prend en compte les termes difficile a calculer. La force de la thermodynamique va être de mettre en place des outil capable de faire des prédiction sans avoir regarder le détail de ce qu'il se passe.

1.2 Premier principe de la thermodynamique

Variable d'état Grandeur macroscopique permettant de définir un système thermodynamique. (S, V, N, P, T)

Fonction d'état Fonction qui ne dépend que de variable d'état et décrit un le système considéré.

L'énergie interne est une fonction d'état : la connaissances des variables d'états d'un système nous donne accès à son énergie interne.

$$U = U(S, V, N, P, T)$$

On répète parce que c'est important, les fonction d'état sont définies à l'équilibre, en effet, il peut être difficile de définir convenablement les variables d'état hors équilibre.

Propriétés : L'énergie interne est une fonction d'état extensive : pour un échantillon de corps pur monophasé, elle est proportionnelle à la quantité de matière. Elle est aussi additive, ce qui s'écrit :

$$U_{S_1 U S_2} = U_{S_1} + U_{S_2}$$

L'extensivité est un point délicat car l'interaction entre les particules le remet en cause, cependant, les interaction de Van der Waals étant de courtes porté, c'est l'hypothèse de couplage faible (remis en question par les interaction gravitationnel ou électrostatique entre sous systèmes) on considère que deux volumes mésoscopique voisins n'ont pas d'interaction entre eux. ODG pour de l'eau : $E_{grav} = \frac{m^2 G}{R^2} = \left(\frac{18 \times 10^{-3}}{6 \times 10^{23}}\right)^2 \frac{6.67 \times 10^{-4}}{(10^{-10})^2} = 10^{-42} J$ et $E_{vdW} \simeq 10^{-19} J$

Enoncé du premier principe(Mayers 1845)

Le premier principe est le postulat que, à tout système thermodynamique Σ est associée une fonction d'état U appelée énergie interne. cette fonction d'état est additive et extensive. Au cours d'une transformation quelconque entre 2 états d'équilibre, la variation d'énergie totale $E_{tot} = E_m + U$ du système est égale à l'énergie reçue par le système.

Très bien mais c'est quoi cette énergie reçue ?

1.3 Modes de transfert d'énergie

1.3.1 Travail d'une force

On a vu en mécanique ce qu'était le travail d'une force : $\delta W = Fdx$ (à 1D). (W dépend du chemin suivis aussi il y a un δ pour la grandeur infinitésimale (petit déplacement)) La convention thermodynamique est que l'on considère le travail reçu : $\delta W > 0$ quand le système reçoit de l'énergie.

En thermodynamique, ce qui va beaucoup nous intéresser c'est le travail des forces de pression. La pression correspond à la force surfacique qu'exerce un fluide sur une surface. Nous allons prendre comme exemple un piston contenant un gaz. Le système est $\{\text{gaz} + \text{piston}\}$. Le gaz est à la pression p et l'extérieur (l'atmosphère) est à la pression p_0 . Le système subit les forces de pression de l'extérieur. Un opérateur déplace le piston de dx . Le travail reçu par le système est

$$\delta W = Fdx = -p_{ext}Sdx = -p_{ext}dV$$

- L'opérateur lui exerce un travail opposé
 - on utilise la notation δ car cela dépend du chemin suivi et pas uniquement de l'état initial et final (ce n'est pas une fonction d'état)
- Le travail s'exprime en Joule.

1.3.2 Transfert thermique

Il est plus difficile de donner une expression pour le transfert thermique (en tout cas pour l'instant sans l'entropie). La température est le reflet de l'agitation thermique d'un corps. Un exemple de transfert thermique est la conduction. Si on considère que l'on chauffe un bout d'une tige en métal, les molécules du métal vont s'agiter et ainsi "entraîner" leurs voisins, si bien que la température de l'autre extrémité de la tige finit par augmenter. Il y a eu transfert thermique par conduction d'un bout à l'autre de la tige en métal.

Quelques propriétés :

- On note Q le transfert thermique.
- il s'exprime en Joule
- Ce n'est pas une fonction d'état
- Il est positif quand il est reçu par le système
- Il y a trois modes de transfert thermique : la conduction, la convection et le rayonnement. L'idée reste la même que dans l'exemple, on fait propager de l'agitation thermique.

On dit qu'une transformation est adiabatique si elle ne fait pas intervenir d'échange de chaleur avec l'extérieur :

$$Q = 0$$

Attention cela ne signifie pas que la température est fixée!! c'est même plutôt l'inverse

1.3.3 Capacité calorifique

On considère que $U = U(T, v)$ (Moi ça me dérange de mettre ça parce que c'est pas les variables d'état canoniques...) On a alors

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v dT + \left. \frac{\partial U}{\partial v} \right|_T dv$$

On définit alors la capacité calorifique à volume constant (J/K) :

$$C_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v$$

C'est l'énergie qu'il faut apporter à un système pour le faire varier d'un degré. $c_{eau} = 4.18 \text{ J/K/g}$ (1 calorie) Pour les phases condensées indilatables et incompressibles on a une loi comme la loi de Joule (sauf que la loi de Joule c'est pour les gaz) :

$$dU = C_v dT$$

Maintenant qu'on a une expression de U (dans certain cas) on va pouvoir l'utiliser dans le premier principe pour trouver Q par exemple

Nous pouvons alors réécrire notre premier principe :

Pour un système fermé, le bilan d'énergie dans une transformation quelconque entre deux états d'équilibres s'écrit, dans le référentiel du laboratoire :

$$\Delta E_m + \Delta U = W + Q$$

De manière infinitésimale, elle s'écrit

$$dE_m + dU = \delta W + \delta Q$$

Le premier principe infinitesimal ne s'applique que si on peut définir une échelle mésoscopique à laquelle les grandeurs peuvent être moyennées sur des volumes pas très grands

1.3.4 Bonus : Équivalence travail-transfert thermique : l'expérience de Joule

L'énoncé tel que nous l'avons fait du premiers principe met sur un pied d'égalité le travail et les transfert thermique. Ca n'est pourtant pas bien évident ! Il a fallu le montrer. C'est ce que fait Joule en 1849 :(même si Mayers le savais déjà :)). Le principe est les suivant, grâce a des poids il applique un certain travail ($2Mgh$) sur de l'eau via des palettes dans un calorimètre (isolé thermiquement). Il relève l'élévation de température. Il compare ainsi le travaille et l'énergie "thermique" fournie à l'eau. (Le freinage est suffisamment efficace pour négligé l'énergie cinétique des masses.)

2 Détente d'un gaz

2.1 Détente de Joule-Gay-Lussac

La détente de Joule-Gay-Lussac est une détente contre le vide : on ouvre un robinet à $t = 0$ et on laisse le gaz s'écouler. Il se répartit de manière homogène entre les 2 compartiments. L'enceinte est supposée calorifugée ($Q = 0$) et indéformable. La transformation est irréversible : on ne s'attend pas à voir le gaz retourner dans le compartiment de gauche. https://phet.colorado.edu/sims/html/gas-properties/latest/gas-properties_en.html?fbclid=IwAR13ZLcvXVb_xe29gADADvfmNiss0

En termes mathématiques, la transformation s'écrit :

$$\begin{cases} V_1 \rightarrow V_1 + V_2 \\ P_1 \rightarrow P_f \\ T_1 \rightarrow T_f \end{cases}$$

L'enceinte est calorifugée : la transformation est adiabatique et $Q = 0$. La détente du gaz se fait contre le vide : le gaz ne produit aucun travail pour se détendre et $W = 0$. D'après le premier principe, entre les états final et initial : $\Delta U = Q + W = 0$.

Cas du gaz parfait : D'après la première loi de Joule, $\Delta U = C_V \Delta T = 0$ donc $\Delta T = 0$.

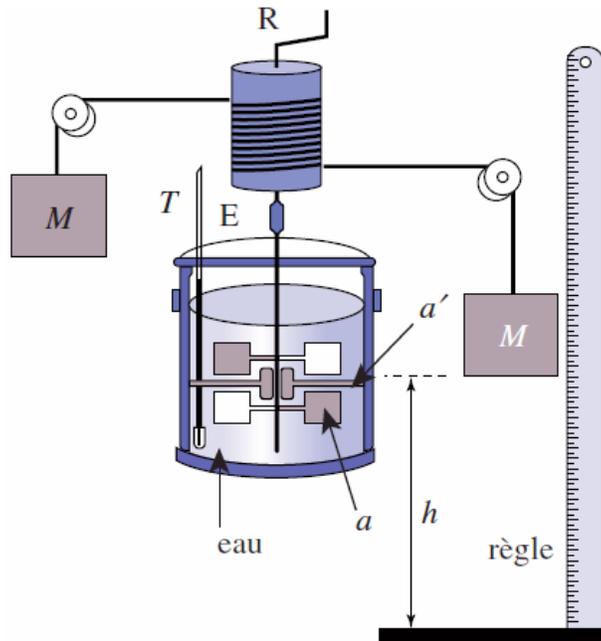
Cas du gaz réel : on constate une diminution de l'énergie interne lors de la détente, liée à la diminution des interactions entre particules. (ODG : Pour une mole d'argon initialement comprimé dans $V_1 = 1L$ à la température $T_I = 291,0K$, une détente de Joule Gay-Lussac avec $V_{tot} = 2L$ donne $\Delta T = -5.4K$. Cette diminution est d'autant plus faible que la pression initiale P_i est faible. En effet, les propriétés d'un gaz réel se rapprochent de celles du gaz parfait quand sa pression diminue)

2.2 Détente de Joule-Thomson

2.2.1 Présentation

Détente de Joule-Thomson : détente lente d'un volume V_1 dans le volume $V_1 + V_2$, réalisée à l'aide d'un conduite étroite et d'un milieu poreux (type ouate).

La détente est supposée assez lente pour qu'à chaque instant on puisse définir une pression dans les compartiments de gauche et de droite. Elle est opposée à la détente de Joule Gay Lussac en ce que cette dernière est contre le vide, alors que là on prend compte la pression à droite. A la fin, il y a équilibre des pressions entre les 2 compartiments.



- C : calorimètre en cuivre
 a : système de palettes mobiles
 a' : système de palettes fixes
 E : dispositif permettant de séparer le cylindre de l'agitateur lors de la remontée des poids
 T : thermomètre
 M : masses tombant d'une hauteur h

FIGURE 1 – *Expérience de Joule (Hprepa thermodynamique page 93)*

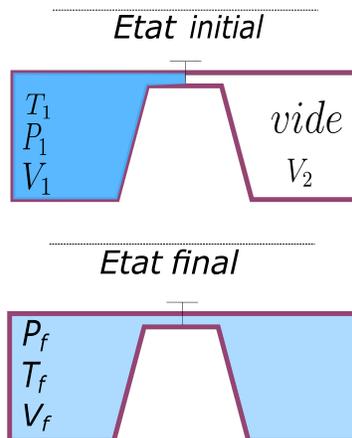


FIGURE 2 – *Schéma de principe de la détente de Joule-Gey-Lussac.*

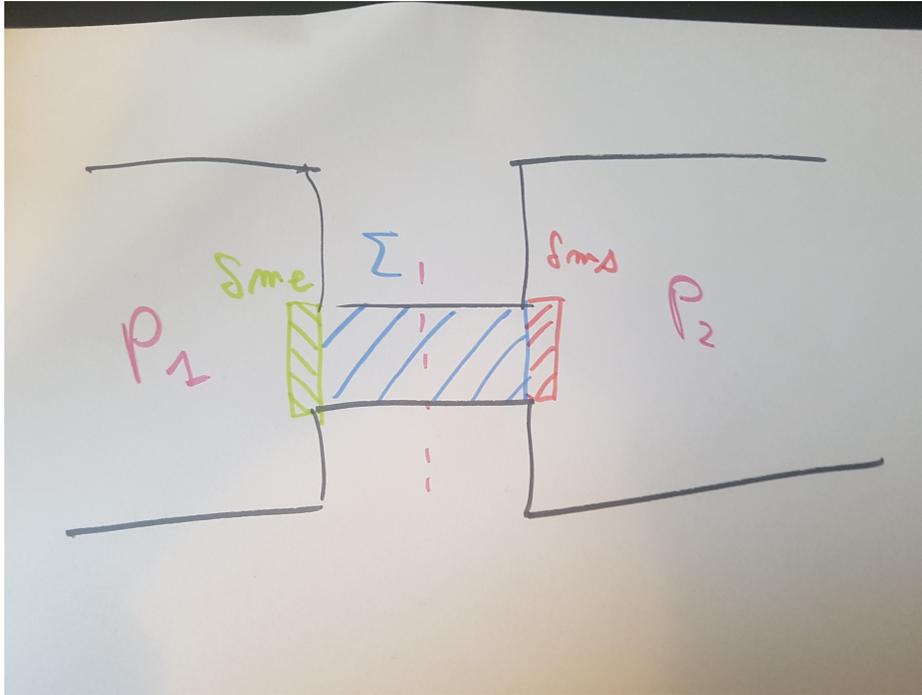


FIGURE 3 – Schéma à refaire.

En termes mathématiques, la transformation s'écrit :

$$\begin{cases} V_1 \rightarrow V_1 + V_2 \\ P_i \rightarrow P_f \\ T_i \rightarrow T_f \end{cases}$$

On cherche à établir l'expression de la variation d'énergie interne du gaz lors de la transformation. La transformation est adiabatique, donc on a toujours $Q = 0$, à tout instant de la détente. En revanche, à chaque instant, le gaz se détend mais pas contre le vide : il y a un aspect dynamique à prendre en compte.

2.2.2 Premier principe en système ouvert

On considère une durée élémentaire dt . Pendant cette durée, la pression a varié de $-dP_1$ à gauche, et de dP_2 à droite. Une partie du gaz est passé de gauche à droite, en dépensant toutefois du travail car ça n'est pas une détente contre le vide. Tout le gaz passe par la conduite : on sent que si on veut comprendre ce qui se passe, il faut s'intéresser à ce qui se passe à son échelle.

On considère le système $\Sigma = \{\text{Volume de gaz dans la conduite}\}$. Ce système est dit ouvert car il échange constamment de la matière avec l'extérieur : pendant dt , la masse δm_e rentre dans Σ et δm_s en sort.

On cherche un système fermé pour appliquer le premier principe de la thermodynamique : on propose le système :

$$\begin{aligned} \Sigma^* &= \Sigma(t) + dm_e \text{ à } t \\ &= \Sigma(t + dt) + dm_s \text{ à } t + dt \end{aligned}$$

Σ^* est un système fermé. On peut lui appliquer le premier principe de la thermodynamique. On commence par un bilan de masse : Σ^* est fermé et la masse est extensive, donc :

$$\begin{aligned} m^*(t) &= m^*(t + dt) \\ \Rightarrow \delta m_e + m_{\Sigma}(t) &= m_{\Sigma}(t + dt) + \delta m_s \\ \Rightarrow \delta m_e &= \delta m_s = \delta m \end{aligned}$$

Travail des forces de pression

Du point de vue de Σ^* , la variation de volume est négative : on passe de $\delta m v_1$ à 0, où v_1 est le volume massique du gaz dans le compartiment 1. Le travail correspondant reçu par Σ^* est $-P_1(\delta m v_1 - 0)$.

De même, à droite, le travail reçu par Σ^* s'écrit $P_2 \delta m v_2$.

Pendant dt , le travail des forces de pression sur Σ^* s'écrit globalement : $\delta W_p = (-P_1 v_1 + P_2 v_2) \delta m$.

Premier principe de la thermodynamique

On applique le premier principe entre les instants t et $t + dt$ à Σ^* :

$$dE_c + dE_p + dU = \delta W_u + \delta W_p + \delta Q$$

où l'on distingue le travail utile du à d'éventuelles parties mobiles, et le travail des forces de pression.

On écrit : $dE_m = \delta m (e_2 - e_1)$ en introduisant les énergies mécaniques massiques à droite et à gauche du système, $dU = (u_2 - u_1) \delta m$ l'énergie interne massique, $\delta W_u = w_u \delta m$ le travail massique et $\delta Q = q \delta m$ le transfert thermique massique. Avec l'expression précédente du travail, il vient :

$$\begin{aligned} dE_m + dU &= (-P_1 v_1 + P_2 v_2) \delta m + \delta \\ \implies \boxed{e_2 - e_1 + \underbrace{u_2 + P_2 v_2 - u_1 - P_1 v_1}_{h_2 - h_1} = q + w_u} \end{aligned}$$

On introduit l'enthalpie par unité de masse $h = u + Pv$. L'enthalpie est une fonction d'état dont l'expression est $H = U + PV$. Elle s'exprime en Joule. Cette relation est appelée premier principe des systèmes ouverts, ou premier principe industriel.

Intérêt de l'enthalpie

Pour une transformation isobare, sans travail utile et sans variation d'énergie mécanique (conduite horizontale, même énergie cinétique), la variation d'enthalpie est directement liée au transfert thermique reçu par le système : $\Delta H = U + P\Delta V = Q$ d'après le premier principe.

2.2.3 Retour sur la détente :

On va considérer ici une conduite horizontale : il n'y a pas de variation d'énergie potentielle. On considère l'énergie cinétique négligeable devant l'enthalpie de la transformation. La transformation est adiabatique, en négligeant les transferts thermiques entre les compartiments. On en déduit : $dH = 0$ à chaque instant et ainsi $\Delta H = 0$ pour toute la transformation. On dit que la détente est isenthalpe.

Cas d'un gaz parfait : La détente est isenthalpe. D'après la seconde loi de Joule, l'enthalpie ne dépend que de la température, donc $\Delta T = 0$.

Cas du gaz réel : La température varie lors de la détente, c'est l'effet Joule Thomson.

On a vu 2 exemples très classiques de détentes. Ces détentes ont un aspect historique important car elles constituaient des tests assez simple à réaliser pour savoir si le comportement d'un gaz se rapproche d'un gaz parfait, et quantifier l'écart au modèle du GP d'un gaz réel. Par ailleurs, la détente est un élément beaucoup utilisé dans les machines thermiques.

3 Application au réfrigérateur

Nous allons nous intéresser à un réfrigérateur. Un réfrigérateur est une machine thermique qui utilise un travail extérieur pour refroidir.

Machine thermique : Une machine thermique est un dispositif (comportant des pièces mobiles) effectuant des transformations cycliques mettant en jeu des échanges thermiques et du travail.

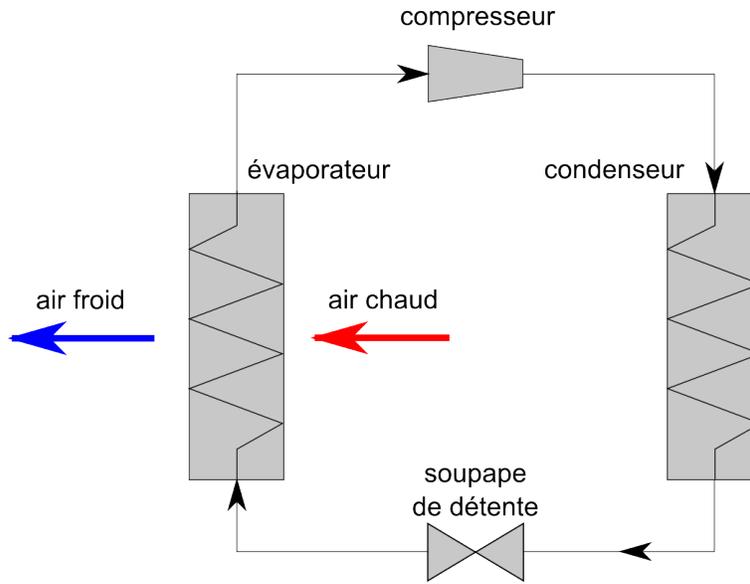
3.1 Principe d'un réfrigérateur

3.1.1 Schéma de principe

L'idée essentielle d'un réfrigérateur est que l'on utilise le fait que lorsqu'un fluide s'évapore, la réaction est endothermique et le fluide prélève de l'énergie au milieu. On va alors lui faire changer de pression pour que le fluide s'évapore à -10°C (dans le frigo) et se condense à 25°C quand il est en contact avec l'extérieur.

Description du cycle : (faire le schéma des différents composants au fur et à mesure).

— Compresseur : Compression du fluide de 1.64 à 6.65 bar



Cycle frigorifique

FIGURE 4 – Schéma de principe d'un réfrigérateur (source wikipedia)

- Condenseur : Liquéfaction à pression constante. La liquéfaction est exothermique, de l'énergie est cédée à l'air ambiant (on réchauffe l'air extérieur au frigo)
- Détendeur : Le fluide subit une détente isenthalpique (Joule Thomson). La pression redescend à 1.64 bar. La température diminue à -15°C
- Évaporateur : Évaporation endothermique du fluide. C'est l'étape qui refroidit le réfrigérateur.

Quel fluide choisir ? : On remarque que l'on va pas pouvoir utiliser l'eau car sa température d'ébullition ne se trouve pas du tout dans la gamme qui nous intéresse pour un réfrigérateur. Il nous faut un fluide qui puisse s'évaporer à -15°C et de condensé à 25°C . Le premier fluide utiliser et l'ammoniac mais il a été remplacé (car toxique et explosif) par des chlorofluorocarbure eux même aujourd'hui interdit par le Protocole de Montréal) car participe grandement à l'effet de serre. On utilise de HFA134a (ou R134a) dont le nom systématique est 1,1,1,2-tétrafluoroéthane. Lien BUP

3.2 Relation thermodynamique

Comme c'est un cycle :

$$\Delta H = 0$$

De plus on a le premier principe industrielle :

$$\Delta H = 0 = W_u + Q_f + Q_c$$

On aimerait avoir une représentation graphique de ce cycle. Pour cela on utilise le diagramme des frigoriste. Pourquoi utiliser ce diagramme ?

3.2.1 Présentation du diagramme

Le diagramme des frigoriste est un diagramme Pression - enthalpie massique (p, h), propre à un fluide comportant des valeurs numériques.

De plus sont renseignés :

- Les courbes de rosée et d'ébullition.
- Le point critique.
- Des courbes isothermes, isentropes, isobares,...

Sa lecture permet de déduire l'énergie obtenu

3.2.2 Tracé sur le diagramme

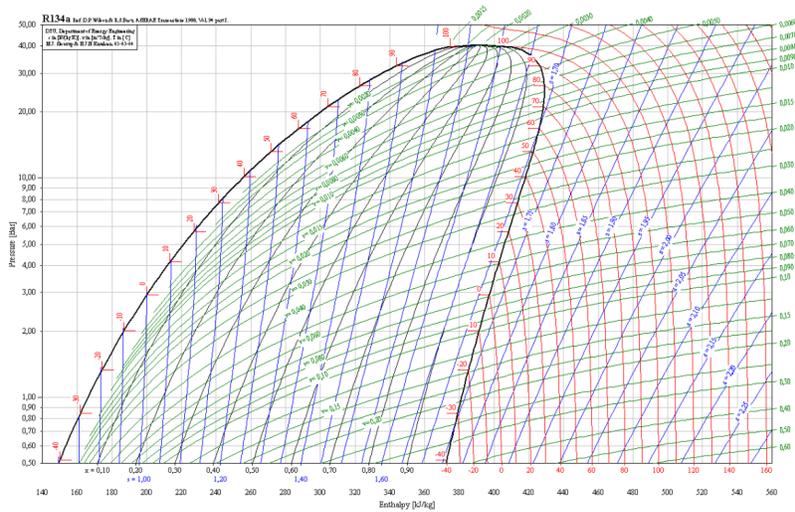


FIGURE 5 – diagramme des frigorigères (source BUP)

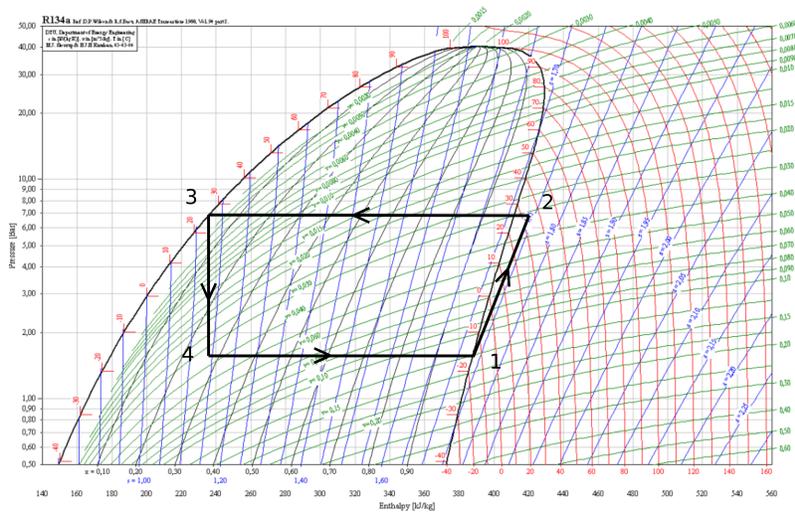


FIGURE 6 – diagramme des frigorigères (source BUP)

Spécification du modèle :

- Compression supposé adiabatique car très rapide. On la suppose également réversible, donc la transformation est isentropique
- Condenseur à pression constante
- Détente isenthalpique
- Evaporateur : Pression constante, on veut bien évaporer tout le liquide pour qu'il n'y ait pas de problème dans la compression.

3.2.3 Application numérique

- 1 : $h_1 = 390 \text{ kJ kg}^{-1}$, $P_1 = 1.64 \text{ bar}$
- 2 : $h_2 = 418 \text{ kJ kg}^{-1}$, $P_2 = 6.65 \text{ bar}$
- 3 : $h_3 = 232 \text{ kJ kg}^{-1}$, $P_3 = 6.65 \text{ bar}$
- 4 : $h_4 = 232 \text{ kJ kg}^{-1}$, $P_4 = 1.64 \text{ bar}$

$$e = \frac{Q_f}{W}$$

Or avec le premier principe industriel :

$$q_f = h_1 - h_4 = 390 - 232 = 158 \text{ kJ kg}$$

$$w = h_2 - h_1 = 418 - 390 = 28 \text{ kJ kg}$$

Donc

$$e = \frac{q_f}{w} = 5.64$$

Conclusion

Nous avons établi le premier principe de la thermodynamique : Il correspond a un bilan éénergétique mais prenant en compte l'énergie interne du système. Nous avons donc défini les différentes échanges que pouvaient subir un système. Ce premier principe est essentiel pour la compréhension de système thermodynamique comme nous l'avons montré avec le réfrigérateur. Pour aller plus loin, on a intuité pour les détentes que le gaz homogénéisait spontanément la pression. Mais est-ce qu'il y a quelque chose pour justifier ce sens d'écoulement ?