

LP12 – PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

24 juin 2020

Aurélien Goerlinger & Yohann Faure

Niveau : L1/L2

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.

Bibliographie

⚡ <i>PC-PC*</i> Dunod	Tout.
⚡ <i>Tout-en-un Physique PCSI</i>	
⚡ <i>Cap Prépa PCSI-MPSI</i>	Compléments
⚡ <i>Thermodynamique, Diu</i>	Compléments
⚡ <i>Dictionnaire de physique, Taillet</i>	Équivalence travail-chaleur

Prérequis

- Vocabulaire de la thermodynamique
- Mécanique du point (et du solide?)
- Gaz réels et gaz parfait

Expériences



Table des matières

1	Conservation de l'énergie	2
1.1	Énergie d'un système thermodynamique	2
1.2	Énoncé du premier principe	3
1.3	Modes de transfert d'énergie	4
1.4	Équivalence Chaleur-Travail	5
1.5	Retour sur l'intro	5
2	Échanges d'énergie	5
2.1	Échange de travail mécanique	6
2.2	Transfert thermique	6
2.3	Notion d'enthalpie	6
2.4	Capacité calorifique	7
3	Premier principe industriel	7
3.1	Bilan d'énergie pour un système ouvert	8
3.2	Application au climatiseur	8
4	Détentes des gaz	9
4.1	Joule Gay Lussac	10
4.1.1	Description de l'expérience	10
4.1.2	Interprétation	10
4.2	Joule Thomson	11

Introduction

Faire glisser un solide sur la table : il finit par s'arrêter à cause des forces de frottement. On considère le système solide+table :

- L'énergie cinétique du système diminue au cours du temps
- l'énergie potentielle reste constante

On a vu que l'énergie est une quantité qui a vocation à être conservée. Où est passée l'énergie cinétique ? ¹ Elle est devenue de la chaleur.



Frotter ses mains ensemble pour les faire chauffer.

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 décrirons les étapes de la construction de ce principe, nous verrons qu'il permet d'effectuer des bilans d'énergie sur des systèmes en évolution et nous en donnerons quelques applications.

1 Conservation de l'énergie

Nous avons pour objectif d'étendre le concept d'énergie interne, vu dans le cadre de l'étude de la cinétique des gaz, à n'importe quel système.

1.1 Énergie d'un système thermodynamique

↪ hprepa p.105

Un système thermodynamique est généralement constitué d'un grand nombre de particules (de l'ordre de \mathcal{N}_A). On considère que le référentiel du laboratoire \mathcal{R} est galiléen. Soit un système Σ constitué de N particules. Effectuons un bilan d'énergie à ce système :

On considère les particules indicées par $i \in \llbracket 1, N \rrbracket$, de masses m_i . À chaque particule on associe une énergie cinétique et une énergie potentielle : $e_{c,i}$ et $e_{p,i}$. L'Énergie mécanique totale du système s'exprime alors comme la somme de toutes ces énergies.

Pour l'énergie cinétique, chaque particule est animée d'une vitesse \vec{v}_i , que l'on peut décomposer en deux termes : $\vec{v}_i = \vec{v}_G + \delta\vec{v}$, avec \vec{v}_G la vitesse du barycentre des particules. Ainsi on peut écrire :

1. Et alors Timéo ? Elle est où l'énergie ? elle est oùùùù ?

$$\begin{aligned}
E_c &= \sum_i \frac{m_i v_i^2}{2} \\
&= \sum_i \frac{m_i}{2} (v_G^2 + \delta v_i^2) + \vec{v}_G \cdot \sum_i m_i \delta \vec{v}_i \\
&= \sum_i \frac{m_i}{2} (v_G^2 + \delta v_i^2) \quad \text{car } \sum_i m_i \delta \vec{v}_i = \vec{0} \\
&= \frac{m_{tot} v_G^2}{2} + E_{c,nt}
\end{aligned}$$

On a un terme d'énergie cinétique macroscopique, qui est l'énergie cinétique due au mouvement d'ensemble du système thermodynamique, et un terme microscopique, qui correspond à l'énergie cinétique de chacune des particules dans le référentiel barycentrique.

De même, pour l'énergie potentielle, trois types d'énergies peuvent intervenir :

- Une énergie potentielle liée à l'extérieur du système (par exemple au champ de pesanteur)
- Une énergie potentielle interne à chaque composant microscopique (par exemple l'énergie de liaison des molécules)
- Une énergie potentielle d'interaction entre les composants (par exemple potentiel de van der Waals).

Le premier terme va donner lieu à un terme d'énergie potentielle macroscopique, puisqu'il est lié directement à l'extérieur du système. À l'inverse, les deux autres ne font intervenir que le système thermodynamique lui-même, et correspondent à un terme interne. Ainsi, l'énergie totale du système est donnée par :

$$E_{tot} = E_{c,macro} + E_{p,macro} + E_{c,micro} + E_{p,micro} = E_m + U \quad (1)$$

On peut donc séparer l'énergie totale du système en une contribution macroscopique, qui est l'énergie mécanique qui l'on utilise en mécanique, et une contribution microscopique, qui est l'énergie interne du système. Cette énergie interne est plus difficile à calculer car elle met en jeu tous les degrés de liberté microscopiques du système, trop nombreux pour être tous déterminés par le calcul. C'est pourquoi l'énergie interne doit être reliée à un nombre réduit de variables si on veut pouvoir faire des calculs.

remarque : pour un GP monoatomique, $E_{p,micro} = 0$ et $E_{c,micro} = \frac{3}{2} N k_B T$

1.2 Énoncé du premier principe

↪ Hprépa p105, BFR p.118

Définition : Fonction d'état

Une fonction d'état est une fonction qui, dans un système thermodynamique à l'équilibre interne, est entièrement déterminée (à une constante près) par la connaissance des variables d'état du système.

C'est là qu'est toute la puissance de la thermodynamique : décrire un système comportant de nombreux degrés de liberté avec un nombre minimaliste de variables (pour le GP monoatomique, la température suffit).

En pratique, U sera une fonction de T et de V . On parlera alors de transformation thermodynamique comme d'un passage entre différents points de l'espace (P, V) .

Premier principe de la thermodynamique (Meyer, 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, la variation d'énergie totale $E_{tot} = E_m + U$ du système est égale à l'énergie reçue par le système.

Approche moderne

C'est une approche historique, où le premier principe est un postulat (donc non démontrable). La démarche moderne consiste plutôt à partir d'un postulat plus fondamental définissant l'entropie, duquel découle le premier principe. (↪ Diu p.66 et p.547)

Quelques remarques sont à faire sur cette définition cependant :

- le fait que U est additive et extensive est une approximation. En effet, U contient deux termes. Si l'énergie cinétique interne est toujours extensive et additive, ce n'est pas toujours le cas de l'énergie potentielle interne. En effet, $E_p(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = E_p(\Sigma_1) + E_p(\Sigma_2) + E_p(\Sigma_1 \leftrightarrow \Sigma_2)$: dire que U est additive revient à négliger les éventuelles interactions entre Σ_1 et Σ_2 .
- $E_{p,\text{micro}}$ n'est pas forcément extensive. Pour qu'elle le soit, il faut que l'énergie potentielle d'interaction entre composants soit extensive. Les interactions à longue portée (EM, gravitationnelle) ne le sont pas par exemple.

Cependant, dans les applications usuelles, il n'y a pas lieu de se soucier de ces détails, l'extensivité et l'additivité de U sont vérifiées avec une très bonne approximation.

ODG

Typiquement pour une particule d'eau, on néglige l'interaction gravitationnelle devant les interactions de Van Der Waals :

$$E_G \sim \frac{m^2 G}{R^2} \sim 10^{-45} \text{ J} \ll E_{VdW} \sim \left(\frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right)^2 \frac{1}{k_B T} \sim 10^{-21} \text{ J}$$

1.3 Modes de transfert d'énergie

↪ Hprépa p.108

Au cours d'une transformation thermodynamique quelconque, la variation de l'énergie E du système Σ est égale à la somme du travail W des forces non-conservatives et conservatives et du transfert thermique Q .

$$\Delta(U + E) = W + Q \quad (2)$$

L'idée ici c'est de regarder la variation d'énergie entre deux états d'équilibre. La convention utilisée pour les signes de W et de Q sont que le signe positif correspond à tout ce qui est reçu.

Les échanges peuvent se faire de deux manières :

- Par un travail mécanique apporté au système par l'extérieur, c'est ici W .
- Par un transfert de chaleur, Q , qui rassemble toutes les forces intérieures au système. Ce sont des échanges qui se font directement à l'échelle microscopique, là où W peut très bien être macroscopique.

Amusant :

U et Q sont micro, W et E macro, pourtant on a pas $\Delta U = Q$ et $\Delta E = W$, c'est ce qui fait la difficulté et l'intérêt de la thermo.

dU , mais δQ

En effet Q et W ne sont pas des fonctions d'état, leur somme l'est. Individuellement ils dépendent du chemin suivi.

1.4 Équivalence Chaleur-Travail

La première conséquence importante du premier principe est qu'il identifie le travail mécanique et le transfert thermique comme deux modes d'échange d'une même grandeur : l'énergie. Cela peut paraître évident aujourd'hui puisqu'on associe souvent chaleur et énergie d'agitation thermique mais c'était loin d'être le cas jusqu'au XIXe siècle.

On a d'abord pensé que la chaleur était un gaz contenu dans la matière, le « calorique », au même titre que l'hydrogène qu'avait pu isoler Lavoisier. Cela expliquait pourquoi le perçage d'un métal dégageait de la chaleur : le foret, en perçant la matière libère le calorique qu'elle contient et provoque un échauffement. Cependant, les scientifiques de l'époque se sont vite aperçus qu'un outil émoussé provoque le même échauffement sans pour autant abimer le matériau. La chaleur était donc forcément liée aux frottements, c'est-à-dire à l'énergie mécanique.

Le physicien britannique James Prescott Joule fut le premier à mettre en évidence expérimentalement cette équivalence en s'intéressant à un système pour lequel on peut facilement identifier la nature des transferts énergétiques.



Expérience de Joule (1845)



⊖ 1mn

Le principe de cette expérience consiste à mettre en mouvement un fluide visqueux à l'aide de pales mises en rotation par un moteur. Ainsi, c'est bien un travail qui est fourni au fluide. Après quelques minutes, on constate que la température du fluide s'est élevée, signe que l'énergie mécanique a été transformée en « chaleur ».

1.5 Retour sur l'intro

On considère le système constitué des deux mains. On lui applique une force \vec{F} qui compense le frottement \vec{T} entre les deux mains, permettant de donner une vitesse constante (par morceaux).

$$\begin{aligned}d(E_c + E_p) &= \delta W_F + \delta W_T = 0 \\d(U + E_m) &= \delta W_{ext}^{nc} + \delta Q\end{aligned}$$

Important, ce ne sont que les forces non conservatives et extérieures qui apportent du travail au système. Deux possibilités :

- $\delta Q = 0$, d'où $dU = -\delta W_T > 0$, l'énergie interne augmente
- $dU = 0$, et alors $\delta Q < 0$, le système chauffe l'air ambiant !

On va maintenant s'intéresser de plus près à différents types de transformations courantes en thermodynamique pour relier les grandeurs précédemment défini à des grandeurs intuitives et surtout mesurables.

2 Échanges d'énergie

On a une expression du premier principe qui est plutôt abstraite. On va ici relier U , W et Q à des grandeurs mesurables. Pour ça, on se place dans le cas d'un système Σ dont l'énergie potentielle externe ne varie pas et qui est immobile dans le référentiel d'étude (on peut prendre par exemple le référentiel barycentrique de Σ). Ainsi, U sera l'énergie de référence du système.

2.1 Échange de travail mécanique

Le travail mécanique correspond au travail des forces extérieures s'exerçant sur le système. Un exemple récurrent d'une telle force est la force de pression.

Prenons l'exemple classique du piston. Une quantité fixe de gaz est contenue dans un volume V que l'on peut faire varier à l'aide un piston.

On considère alors le système {Piston + Gaz}. Le système subit une pression P_{ext} à travers le piston, et donc une force $\vec{F}_{\text{ext}} = -P_{\text{ext}}S\vec{u}$. Pour un déplacement infinitésimal du piston, le système reçoit donc un travail $\delta W = \vec{F}_{\text{ext}} \cdot \vec{dl} = -P_{\text{ext}}S\vec{u} \cdot \vec{dl}$. On a donc

$$\delta W = -P_{\text{ext}}dV$$

Le signe - est logique : pour diminuer le volume (*i.e.* comprimer le gaz), il faut fournir de l'énergie au système puisque le travail sera positif.

Rappelons que W n'est pas une fonction d'état et dépend donc du type de transformation. Considérons alors quelques cas particuliers de transformation :

- **Isochore** : le volume ne varie pas donc $W = 0$.
- **Monobare** : le système est en contact avec un unique barostat de pression P_{ext} : la pression initiale ainsi que la pression finale du système sont donc égales à P_{ext} (mais la pression dans le système peut varier pendant la transformation). On a donc $W = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i)$.
- **Quasi-statique** : à chaque instant, le système est à l'équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur de sorte que la pression du gaz soit égale à P_{ext} . On a donc $W = -\int_i^f P dV = -P_{\text{ext}} \int_i^f dV$.
- **Isobare** : transformation à la fois monobare et quasi-statique

2.2 Transfert thermique

Contrairement à W , Q ne peut pas être calculé de manière simple (on ne peut pas calculer simplement quelle quantité d'énergie est échangée au cours de la transformation). Ainsi, le moyen le plus direct pour trouver Q est justement d'utiliser le premier principe.

Cependant, on appelle transformation **adiabatique** une transformation pour laquelle $Q = 0$, *i.e.* pour laquelle aucun transfert thermique n'a lieu entre le système et son environnement. Notons que c'est une transformation théorique puisqu'en pratique il n'existe pas d'isolant thermique parfait. On distinguera la notion de paroi **diatherme** qui permet les transferts thermiques entre les systèmes qu'elle sépare et celle de paroi **calorifugée** qui ne les permet pas (du moins en grande partie).

On peut cependant comparer le temps typique d'établissement des échanges thermiques à ceux des autres échanges pour se rendre compte qu'il est souvent bien plus grand. une transformation rapide devant ce temps pourra donc être considérée comme adiabatique, même sans enceinte calorifugée (par exemple les explosions).

2.3 Notion d'enthalpie

On se place dans le cas particulier où le système est séparé d'un barostat par une paroi diatherme mobile, qui impose donc l'égalité des pressions de part et d'autre à l'équilibre.

Pour une transformation monobare, on a vu que $W = -P_{\text{ext}}\Delta V$. En réécrivant le premier principe, on aboutit à $\Delta(U + P_{\text{ext}}V + E_m) = Q$.

On introduit alors une nouvelle fonction d'état, appelée **enthalpie**, qui est donnée par

$$H = U + P_{\text{ext}}V$$

. Cette fonction d'état est particulièrement adaptée à l'étude de transformations monobares.

2.4 Capacité calorifique

Dans les cas les plus courants, U dépend de T et V de sorte qu'on puisse écrire

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV$$

où les dérivées partielles dépendent des forces s'exerçant sur le système.

Exemples

- $\delta W = -PdV$ pour les forces de pressions
- $\delta W = -\gamma dA$ pour la tension de surface
- $\delta W = kdA$ pour le ressort
- $\delta W = \vec{B} \cdot \vec{m}$ pour le moment magnétique

On définit alors la **capacité calorifique à volume constant** C_V comme :

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

Elle représente l'énergie à apporter au système pour faire varier sa température de 1 K. Pour l'eau, elle vaut $C_{V,\text{eau}} = 4.18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (1 calorie).

Pour les phases condensées et pour les gaz parfaits, on a la **loi de Joule** $dU = C_V dT$. L'énergie interne du système est donc directement reliée à sa température qui est mesurable.

Cas du gaz parfait : $C_V = \frac{nR}{\gamma-1}$

- transformation isochore : $V = \text{cste} \Rightarrow W = 0 \Rightarrow \Delta U = Q \Rightarrow Q = C_V(T_f - T_i)$
- transformation isobare : $P = \text{cste} \Rightarrow \Delta H = Q \Rightarrow Q = C_P(T_f - T_i)$
- transformation isotherme : $T = \text{cste} \Rightarrow \Delta U = C_V \Delta T = 0 \Rightarrow Q = -W$

De plus, $W = -\int PdV = -\int nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ donc $Q = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

- transformation adiabatique : $Q = 0 \Rightarrow W = \Delta U = C_V \Delta T$

Alors $dU = \delta W$ donc $\frac{nR}{\gamma-1} dT = -PdV$. Or $PV = nRT$ donc, après calculs, on obtient

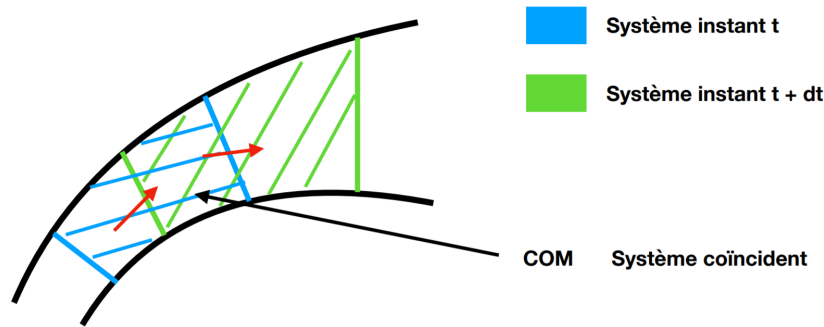
$$PV^\gamma = \text{cste}$$

3 Premier principe industriel

Voyons voir comment tout ça peut être utilisé dans l'industrie.

3.1 Bilan d'énergie pour un système ouvert

Quand on s'intéresse à une transformation dans un réacteur, on se heurte à un premier problème : **le système est ouvert** ! En effet, on a une arrivée et une sortie de fluide dans le réacteur.



On règle ce problème aisément : par la pensée, on suit un système fermé de fluide en écoulement permanent. Le système à l'instant $t + dt$ (zone verte) est donc le fluide composant le système à l'instant t (zone bleue) mais s'étant déplacé pendant dt . On remarque qu'il y a une zone commune, notée COM , entre les deux zones. On a alors, pour ce système :

$$\begin{cases} (U + E_p + E_c)(t + dt) = (U + E_p + E_c)_{COM}(t + dt) + (U + E_p + E_c)_s \\ (U + E_p + E_c)(t) = (U + E_p + E_c)_{COM}(t) + (U + E_p + E_c)_e \end{cases} \quad (3)$$

avec $(U + E_p + E_c)_{COM}(t + dt) = (U + E_p + E_c)_{COM}(t)$ en régime permanent. Le premier principe donne alors

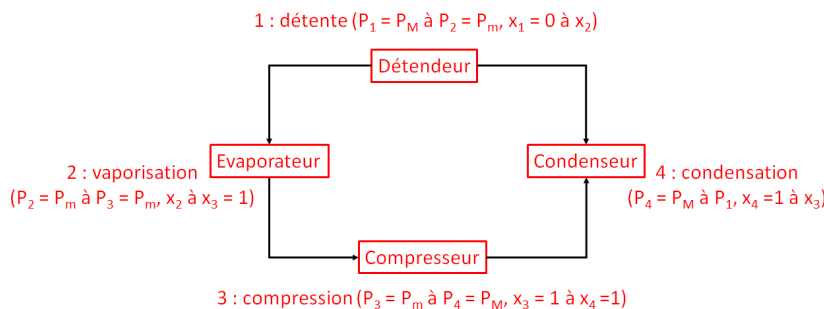
$$\begin{aligned} (U + E_p + E_c)(t + dt) - (U + E_p + E_c)(t) &= \delta W + \delta Q \\ (U + E_p + E_c)_s - (U + E_p + E_c)_e &= \delta W + \delta Q \\ dt D_m [u + e_p + e_c]_e^s &= \delta W + \delta Q \end{aligned} \quad (4)$$

avec D_m le débit massique et en notant en minuscule les grandeurs massiques. Or $\delta Q = \mathcal{P}_{th} dt$ et $\delta W = \mathcal{P}_u dt - P_s \vec{S}_s \cdot d\vec{l}_s + P_e \vec{S}_e \cdot d\vec{l}_e = \mathcal{P}_u dt + dt D_m (P_e v_e - P_s v_s)$ en notant v_e et v_s les vitesses du fluide à l'entrée et à la sortie du réacteur ainsi que \mathcal{P}_u la puissance des forces autres que celles de pression.

On obtient *in fine* le premier principe industriel

$$D_m [u + Pv + e_p + e_c] = \mathcal{P}_{th} + \mathcal{P}_u \iff D_m [h + e_p + e_c] = \mathcal{P}_{th} + \mathcal{P}_u = q + w_u \quad (5)$$

3.2 Application au climatiseur



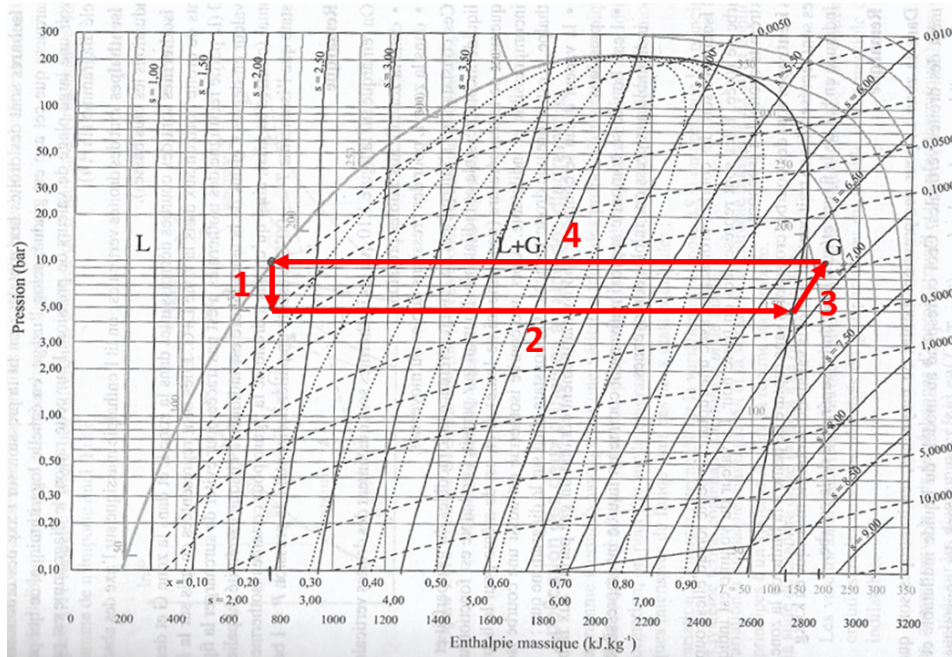
On considère le cycle suivant :

- état 1 \rightarrow état 2 : détente adiabatique de $(P_1 = P_M = 10 \text{ bar}, x_1 = 0)$ à $(P_2 = P_m = 5 \text{ bar}, x_2)$ dans un détendeur calorifugé et sans pièce mécanique mobile
- état 2 \rightarrow état 3 : vaporisation isobare réversible du fluide de $(P_2 = P_m = 5 \text{ bar}, x_2)$ à $(P_3 = P_m = 5 \text{ bar}, x_3 = 1)$

C'est la source froide du cycle, donc ce qu'on veut refroidir.

- état 3 \rightarrow état 4 : compression adiabatique réversible (donc isentrope) de $(P_3 = P_m = 5 \text{ bar}, x_3 = 1)$ à $(P_4 = P_M = 10 \text{ bar}, x_4 = x_3 = 1)$ où le fluide est monophasé (vapeur)
C'est le travail qu'on dépense.
- état 4 \rightarrow état 1 : condensation isobare réversible de $(P_4 = P_M = 10 \text{ bar}, x_4 = 1)$ à $(P_1 = P_M = 10 \text{ bar}, x_1 = 0)$

on peut visualiser ce cycle dans un diagramme enthalpique : on obtient le diagramme des frigoristes (ou diagramme de Mollier)



- état 1 \rightarrow état 2 : $q_{12} = 0$ et $w_{u,12} = 0$ donc $\Delta h_{12} = 0$
 \Rightarrow on part du point $(P_1, x_1 = 0)$ sur le diagramme et on descend verticalement jusque (P_2, x_2) .
- état 2 \rightarrow état 3 : $P_2 = P_3$ et $q_{23} = \Delta h_{23} = h_3 - h_2$
 \Rightarrow on part du point (P_2, x_2) sur le diagramme et on se déplace horizontalement vers la droite jusque $(P_3 = P_2, x_3 = 1)$.
- état 3 \rightarrow état 4 : $q_{34} = 0$ et $w_{u,34} = \Delta h_{34} = h_4 - h_3$
 \Rightarrow on reste dans la zone diphasée et on se déplace de (P_3, x_3) jusque (P_4, x_4) en suivant une isentrope
- état 4 \rightarrow état 1 : $P_4 = P_1$ et $\Delta h_{41} = h_1 - h_4$
 \Rightarrow on part du point (P_4, x_4) sur le diagramme et on se déplace horizontalement vers la gauche jusque $(P_1 = P_4, x_1 = 0)$.

On définit alors le rendement

$$\eta = \frac{\text{gain}}{\text{dépense}} = \frac{q_{23}}{w_{u,34}} = \frac{h_3 - h_2}{h_4 - h_3}$$

Avec de l'eau, $\eta = 13.2$. Avec NH_3 (ou R717), $\eta = 12$.

On peut comparer avec d'autres fluides frigorigènes.

4 Détentes des gaz

4.1 Joule Gay Lussac

➤ CAP Prépa p696

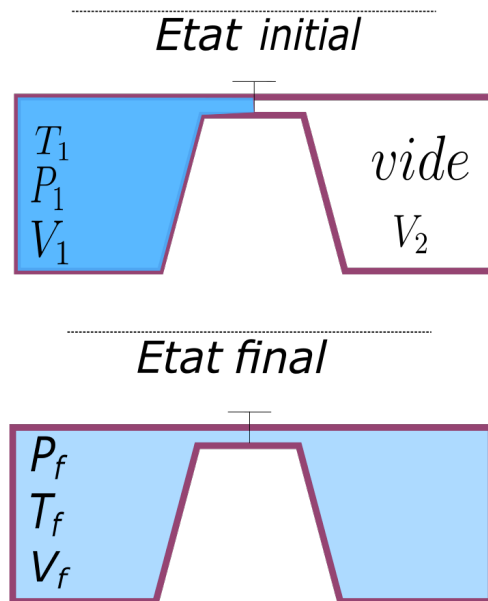


FIGURE 1 – Schéma de principe de la détente de Joule Gay-Lussac.

La détente de Joule Gay-Lussac, du nom de Joseph Louis Gay-Lussac, est une détente adiabatique irréversible dans le vide. Pendant cette expérience, l'énergie interne du système reste constante : elle est donc isoénergétique.

On en déduit la première loi de Joule : « l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température ».

4.1.1 Description de l'expérience

On considère deux récipients C_1 de volume V_1 et C_2 de volume V_2 aux parois calorifugées et indéformables pouvant communiquer au moyen d'un robinet. Le premier C_1 contient un gaz de pression P_1 et de température T_1 , le deuxième récipient C_2 est initialement vide.

On ouvre le robinet. Le gaz se répand alors dans C_2 : cette diffusion est un processus spontané, non renversable et donc irréversible. L'état final du gaz est P_f, V_f, T_f .

Pour un gaz parfait, on constate expérimentalement que $T_f \approx T_1$.

4.1.2 Interprétation

Le système considéré pour les deux calculs ci-dessous regroupe le récipient contenant initialement le gaz parfait à V_A, P_A et T_A et celui contenant du vide, de volume $V_B = V_1 + V_2$.

Calcul de la variation d'énergie interne

Calculons la variation d'énergie interne ΔU du système considéré.

D'après le Premier principe de la thermodynamique, on a : $dU = \delta Q + \delta W$

Or, la transformation est adiabatique donc $\delta Q = 0$.

De plus, le volume varie mais aucun travail n'est produit par le gaz (puisque l'enceinte 2 est vide), d'où : $\delta W = 0$.

On en conclut que $dU = 0$, c'est-à-dire $U = \text{cte}$ (et donc $T = \text{cte}$ pour un gaz parfait car alors $dU = mC_v dT$ avec C_v la capacité thermique massique à volume constant).

HORS SUJET : Calcul de la variation d'entropie

Cherchons la variation d'entropie dans le cas de cette expérience, c'est-à-dire en considérant une transformation irréversible adiabatique sur un gaz parfait.

Comme la transformation est adiabatique ($S_{\text{ech}} = 0$) irréversible ($S_{\text{cr}} > 0$), on peut conclure que $\Delta S = S_{\text{ech}} + S_{\text{cr}} > 0$

L'entropie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin parcouru entre A et B mais seulement de l'entropie aux points A et B. Pour calculer la variation d'entropie ΔS , nous allons donc considérer la transformation réversible associée qui passe par le même état initial (V_A, T_A) et le même état final ($V_B, T_B = T_A$).

On obtient donc : $dS = \delta S_{\text{ech}} = \frac{\delta Q}{T_A}$

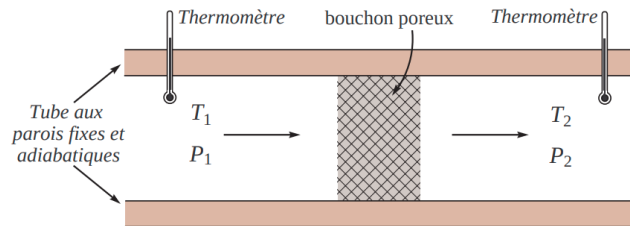
Or, d'après le premier principe : $\delta Q = dU - \delta W = -\delta W = P \cdot dV$ (car la transformation est isoénergétique et réversible)

D'où : $dS = P \cdot \frac{dV}{T} = nR \cdot \frac{dV}{V}$ (d'après la loi des gaz parfaits)

On intègre et on obtient finalement : $\Delta S = nR \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$

4.2 Joule Thomson

➤ CAP Prépa p697



Nous avons étudié la DJGL dans la section précédente. Cette détente s'effectue dans le vide et est, de fait, assez rapide. À l'opposé, dans l'appareil de Joule-Thomson (1852), on force le gaz à s'écouler lentement le long d'un tuyau qui est obstrué en son milieu par un obstacle (bouchon poreux, verre fritté, coton tassé, robinet à pointeau, ...). Les parois du tuyau sont rigides et adiabatiques.

La pression P_1 en amont du tampon est plus forte que la pression P_2 en aval (cette baisse de pression pouvant être comprise par l'existence de forces de frottements à la traversée du bouchon poreux provoquant un ralentissement du gaz et une diminution de pression).

Hyp1 : L'écoulement est suffisamment lent pour qu'on puisse considérer les pressions P_1 , P_2 et les températures T_1 , T_2 uniformes de part et d'autre du bouchon poreux.

Hyp2 : On considère l'écoulement une fois atteint le régime stationnaire (ou permanent).

Pour faire le bilan énergétique, il faut utiliser le premier principe de thermodynamique, valable uniquement pour les circuits fermés, c'est-à-dire sans déplacement de masse vers l'extérieur.

Pendant un intervalle de temps dt , la masse qui entre dans le système est égale à la masse qui sort du système, on peut alors considérer que le système est fermé et on pourra donc appliquer le premier principe pendant l'intervalle de temps dt . Le travail de transvasement du fluide est le travail W des forces de pression en amont et en aval reçu par le système.

$\Delta U = W + Q$, et $Q = 0$, donc $\Delta U = W = P_2V_2 - P_1V_1$, travail des forces de pression. On en déduit que $U_1 + P_1V_1 = U_2 + p_2V_2$.

On pose alors la fonction Enthalpie $H = U + PV$ qui est tout particulièrement pratique pour étudier cette transformation. En effet la détente de Joule-Thomson est isenthalpique et adiabatique.

Un fluide suit la **deuxième loi de Joule** lorsqu'il ne subit aucune variation de température lors d'une détente de Joule-Thomson.

Expérimentalement, cette détente de Joule-Thomson est utilisée pour refroidir les fluides dans les machines frigorifiques et les liquéfacteurs de gaz (détendeurs du type capillaire ou à pointeau).

Conclusion

On peut évoquer ici un cas concret d'insuffisance du premier principe (pourquoi faut-il payer EDF pour faire marcher un frigo ou une pompe à chaleur) ?

Ouverture : 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 qu'on peut observer sont irréversibles, et ont donc un sens privilégié. Cela nécessitera l'introduction du second principe de la thermodynamique.