

Leçon de Physique n°6 Premier principe de la thermodynamique

Niveau : CPGE 1ère année

Programme :

Concernant les bilans d'énergie abordés dans la partie 3.3. « Premier principe. Bilans d'énergie », les expressions des fonctions d'état $U_m(T, V_m)$ et $H_m(T, P)$ sont données si le système ne relève pas du modèle gaz parfait ou du modèle de la phase condensée incompressible et indilatable.

Notions et contenus

Capacités exigibles

3.2. Énergie échangée par un système au cours d'une transformation

Transformation thermodynamique subie par un système.

Évolutions isochore, isotherme, isobare, monobare, monotherme.

Travail des forces de pression. Transformations isochore, monobare.

Transferts thermiques.

Transformation adiabatique.

Thermostat, transformations monotherme et isotherme.

3.3. Premier principe. Bilans d'énergie

Premier principe de la thermodynamique.

Enthalpie d'un système. Capacité thermique à pression constante dans le cas du gaz parfait et d'une phase condensée incompressible et indilatable.

Définir un système adapté à une problématique donnée.

Exploiter les conditions imposées par le milieu extérieur pour déterminer l'état d'équilibre final.

Évaluer un travail par découpage en travaux élémentaires et sommation sur un chemin donné dans le cas d'une seule variable.

Interpréter géométriquement le travail des forces de pression dans un diagramme de Clapeyron.

Distinguer qualitativement les trois types de transferts thermiques : conduction, convection et rayonnement.

Identifier dans une situation expérimentale le ou les systèmes modélisables par un thermostat.

Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan énergétique faisant intervenir travail et transfert thermique.

Utiliser le premier principe de la thermodynamique entre deux états voisins.

Exploiter l'extensivité de l'énergie interne.

Distinguer le statut de la variation de l'énergie interne du statut des termes d'échange.

Calculer le transfert thermique sur un chemin donné connaissant le travail et la variation de l'énergie interne.

Exprimer le premier principe sous forme de bilan d'enthalpie dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et dans l'état final.

Exprimer l'enthalpie $H_m(T)$ du gaz parfait à partir de l'énergie interne.

Justifier que l'enthalpie H_m d'une phase condensée peu compressible et peu dilatable peut être considérée comme une fonction de l'unique variable T .

Citer l'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide.

Livres : DGLR Thermodynamique, Olivier Thermodynamique 1ère et 2ème année, Cardini tout-en-un physique PCSI DUNOD

Pré-requis : énergie interne, théorie cinétique des gaz, gaz parfait, transformations thermodynamiques subies par un système (évolution isochore, isotherme, isobare)

Intro : *DGLR*

Origines de la thermodynamique

Machines thermiques qui subissent des transformations

But : définir les interactions entre le système et son milieu et aboutir à la conservation de l'énergie d'un système fermé et immobile (1^{er} principe)

I – Energie échangée au cours d'une transformations

1) Introduction

Exemple : {pendule élastique avec ressort et masse+air} *Olivier*

n'échange pas de matière ni d'énergie avec l'extérieur => système fermé et isolé

Si l'on ne néglige pas les frottements, l'énergie mécanique de ce système fermé et isolé ne se conserve pas. Il y a dissipation de l'énergie mécanique : à quoi est-elle due ? Qu'est devenue cette énergie ? sous quelle forme ?

=> forces de frottements

Point de vue de la thermodynamique : s'intéresser aux forces de frottement qui mettent en jeu des interactions entre le système mécanique (le pendule) et un système à grand nombre de particules (l'air)

Si on place un thermomètre dans l'enceinte : T augmente : il y a eu conversion d'énergie mécanique en énergie interne de l'air via les chocs des molécules d'air sur le pendule.

Passage du point de vue de la mécanique au point de vue de la thermodynamique :
Tableau *Olivier*

2) Travail reçu par un système : travail des forces de pression *Olivier*

Travail reçu par le S au cours d'une transformation = travail des forces exercées par l'extérieur sur le système pendant cette transformation

a) Exemple du piston : fluide contenu dans un cylindre avec piston mobile dont la face extérieure est en contact avec l'atmosphère (dont la pression est P_{ext})

Définir le système *schéma*

On suppose la masse du piston négligeable.

P n'est définie qu'à l'équilibre thermodynamique

Force exercée par l'atmosphère sur le piston : $\mathbf{F}_{\text{air}} = -P_{\text{ext}} \mathbf{S} \mathbf{u}_x$

Force exercée par le fluide sur le piston : $\mathbf{F}_{\text{fluide}} = P \mathbf{S} \mathbf{u}_x$

A l'équilibre : $\mathbf{F}_{\text{air}} + \mathbf{F}_{\text{fluide}} = \mathbf{0} \Rightarrow P = P_{\text{ext}}$

b) Travail des forces de pression au cours d'une évolution élémentaire :

On suppose que le {fluide} reste dans un état proche d'un état d'équilibre thermodynamique interne

Travail reçu algébriquement par le système {fluide+piston} : $\delta W = \mathbf{F}_{\text{air}} \cdot d\mathbf{l} = -P_{\text{ext}} S dx = -P_{\text{ext}} dV$

$\delta W > 0$ lorsque forces de pression subies par le fluide sont motrices $\Rightarrow dV < 0$: compression
 \Rightarrow travail effectivement reçu : le milieu extérieur cède de l'énergie au système

$\delta W < 0$ lorsque forces de pression subies par le fluide sont résistantes $\Rightarrow dV > 0$: détente
 \Rightarrow travail cédé : le système cède de l'énergie au milieu extérieur

Remarque (*Cardini*) : travail reçu par le système Σ' contenant uniquement le fluide

Si piston sans masse \rightarrow transmet les actions mécaniques \rightarrow le piston exerce sur le fluide la force égale à \mathbf{F}_{air} : qu'il subit de la part du milieu extérieur et le fluide reçoit de sa part exactement le travail δW .

De plus, piston sans masse \Rightarrow capacité thermique à volume constant est nulle car

$C_{V,\text{piston}} = m_{\text{piston}} C_{V,\text{piston}} \Rightarrow \Sigma$ et Σ' sont équivalents.

Dans la pratique on se placera, sauf précision contraire, dans cette hypothèse et on considérera que le travail δW est reçu aussi bien par Σ' que par Σ .

c) Travail des forces de pression reçu par un système dans une transformation : entre un état initial i et un état final f , le travail des forces de la pression extérieure sur le système est :

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

Remarque sur le signe « - » : travail positif si volume diminue : il faut fournir un travail pour comprimer un gaz dans un volume plus petit ; un gaz qui se détend reçoit un travail négatif de l'extérieur donc on fait fournir un travail.

Cas d'une transformation isochore : $dV=0 \Rightarrow \delta W=0$: le travail des forces de pression est nulle

Cas d'une transformation monobare : $P_{\text{ext}} = P_0 = \text{cste}$

$$W = \int_i^f \delta W = - \int_i^f P_{\text{ext}} dV = P_0 (V_f - V_i)$$

Cas d'une transformation isobare \Rightarrow obligatoirement monobare et $P = P_{\text{ext}} = P_0$

d) Interprétation géométrique avec le diagramme de Clapeyron : diagramme (P,V) (*Cardini ou autre tout-en-un Dunod*)

Dans le cas d'une transformation réversible, la pression P du système est définie à chaque instant et toujours égale à la pression extérieure : $P = P_{\text{ext}}$

d'où : $W = - \int_i^f P dV$: le travail est fonction du chemin suivi !

On représente la courbe suivie par le système dans sa transformation entre le point (P_i, V_i) et le point (P_f, V_f) .

$W = - \int_i^f P(V) dV$ est au signe près l'aire A comprise entre la courbe de la fonction $P(V)$ et l'axe des abscisses \rightarrow *faire schéma*

Le travail algébrique est :

$W = + A$ si $V_f < V_i$: le gaz reçoit du travail si son volume diminue

$W = - A$ si $V_f > V_i$: le gaz cède du travail si son volume augmente

3) Transfert thermique *Cardini*

a) Déf : un système thermodynamique peut recevoir de l'énergie sans l'intervention d'une action mécanique mesurable à l'échelle macroscopique. Ce transfert d'énergie complémentaire du travail mécanique s'appelle **transfert thermique**.

La quantité d'énergie échangée entre un système Σ et l'extérieur par transfert thermique est notée Q . Elle est algébrique et se mesure en joules (initialement appelée « chaleur »).

Par convention :

$Q > 0$ quand Σ reçoit de l'énergie,

$Q < 0$ quand Σ cède de l'énergie,

$Q = 0$ quand Σ n'échange pas d'énergie avec l'extérieur : transformation adiabatique

Le transfert thermique s'opère entre deux systèmes en contact si leurs températures sont différentes. Le système dont la température est la plus élevée cède de l'énergie au système dont la température est la plus basse. Ce transfert se passe à l'échelle microscopique et il n'est perceptible à l'échelle macroscopique que par la transformation des systèmes qu'il provoque : variation de température, changement d'état...

b) 3 modes de transfert thermique **Cardini (ou Sanz PC) ou Olivier**

*conduction thermique : transfert sans mouvement dans un milieu matériel immobile
par exemple : une paroi solide

explication : particules animées d'un mouvement d'agitation thermique, énergie transférée lors des chocs

*convection thermique : transfert avec mouvement : le fluide passe d'un système à l'autre reçoit de l'énergie du système « chaud » et cède de l'énergie au système « froid »
(elle peut être naturelle ou forcée)

exemple : air chaud au voisinage d'un radiateur est plus léger, tend à s'élever et à être remplacé par de l'air plus froid, provoquant ainsi une convection qui tend à uniformiser la température de la pièce

*rayonnement thermique : met en jeu les ondes électromagnétiques émises par les particules microscopiques des systèmes à cause de leur mouvement d'agitation thermique. Les photons émis par les systèmes sont reçus par l'autre qui en absorbe une partie => transfert d'énergie dans les deux sens, mais du fait que le système chaud émet plus d'énergie que le système froid, le transfert d'énergie global se fait du système chaud vers le système froid.

Schéma Cardini à faire au tableau en même temps que l'explication

Exemple : transfert thermique entre le four électrique et le plat

- essentiellement radiatif (résistance chauffante du four)

- conducteur à travers l'air

- convectif ajouté si four à « chaleur tournante » (mouvement d'air grâce à un ventilateur)

c) Notion de thermostat **Cardini + Olivier (facultatif, revenir dessus après)**

Déf : un thermostat est un système thermodynamique dont la température T_0 ne varie pas, même s'il échange de l'énergie (sous forme de transfert thermique ou de travail).

Il s'agit d'un modèle limite. Pour s'en approcher, on envisage un système fermé de volume constant pour que les forces de pression ne travaillent pas.

On a alors : $\delta Q = C_V dT \Rightarrow dT = \delta Q / C_V \Rightarrow C_V$ doit être très élevée pour que la variation de sa température soit quasiment nulle quelque soit le transfert thermique reçu.

II – Premier principe de la thermodynamique

1) Energie d'un système **Cardini**

L'énergie E d'un système thermodynamique Σ est la somme de :

- son énergie interne U (on rappelle que U est la valeur moyenne de l'énergie totale des particules microscopiques de Σ comprenant l'énergie cinétique des particules microscopiques et l'énergie potentielle d'interaction de ces particules, U est une fonction d'état du système dépendant des variables d'état T , P , V et n),

- son énergie cinétique macroscopique E_C dans le référentiel de l'étude (mouvements à l'échelle macro, pour obtenir E_C il faut découper Σ en élément de volume dt de masse dm ayant une énergie cinétique : $1/2 dm v^2$),

- une éventuelle énergie potentielle d'interaction avec un système extérieur $E_{p,ext}$ (souvent : énergie potentielle de pesanteur : $E_{p,ext} = mgz$ avec m masse de Σ et z l'altitude du centre

d'inertie du système, définie à une constante additive près qui dépend du choix de l'origine 0).

$E = U + E_C + E_{p,ext}$: définie à une constante additive près (pas gênant car les expériences ne permettent de mesurer que des variations de E entre 2 états).

On définit la capacité thermique à volume constant d'un système fermé Σ la grandeur C_V telle que la variation dU de l'énergie interne de Σ lorsque la température varie de dT, le volume restant constant, comme : $dU = C_V dT$ (C_V se mesure en joule par kelvin, grandeur extensive et additive)

2) Premier principe de la thermodynamique

$E = U + E_C + E_{p,ext}$: ne dépend pas du chemin suivi, on peut donc écrire

$$\Delta E = E_f - E_i = \Delta(U + E_C + E_{p,ext})$$

a) Énoncé du premier principe de la thermodynamique :

Au cours d'une transformation thermodynamique quelconque d'un système fermé Σ , la variation d'énergie E de Σ est égale à l'énergie qu'il reçoit, comme du travail mécanique W et du transfert thermique Q, soit : $\Delta E = W + Q$

Le premier principe exprime la **conservation de l'énergie**.

Remarque : W et Q grandeurs algébriques !

b) Cas d'un système isolé = n'échange pas d'énergie avec l'extérieur

=> pas d'interaction avec l'extérieur donc $E_{p,ext}=0$ => $E=U+E_C$

Absence d'échange d'énergie => $Q=0$ et $W=0$ => $E=U+E_C=cste$

c) Forme usuelle du premier principe :

$$\Delta E = \Delta(U + E_C + E_{p,ext}) = \Delta U + \Delta E_C + \Delta E_{p,ext}$$

On se limite à des cas où $E_C=0$ donc sa variation l'est aussi et où $E_{p,ext}$ est soit nulle soit constante donc $\Delta E_C = \Delta E_{p,ext} = 0$

=> $\Delta U = W + Q$ (système isolé dans lequel l'énergie cinétique est nulle ou négligeable).

Rappel : W et Q dépendent du chemin suivi et pas seulement de l'état initial et de l'état final

Remarque : dans le cadre de la thermodynamique des états d'équilibres étudiée en 1ère année, le 1^{er} principe est la seule loi permettant de calculer le transfert thermique reçu par un système au cours d'une transformation ! Si on ne fait pas l'hypothèse d'une transformation adiabatique, on ne peut obtenir Q que par l'équation : $Q = \Delta U - W$

3) Premier principe de la thermodynamique entre deux états voisins **Cardini**

États voisins très proches : la très petite variation de U peut être assimilée à une variation infinitésimale notée dU

Énoncé : $dU + dE_C + dE_p = \delta W + \delta Q$ et dans les cas usuels $dU = \delta W + \delta Q$

avec δQ le transfert thermique élémentaire et δW le travail élémentaire

Remarque :

- les termes dU, dE_C et dE_p sont des variations de quantités relatives au systèmes

- les termes δW et δQ sont de simples termes de transfert dépendant de la manière dont la transformation est menée.

Attention aux notations !

III – Applications

1) Détente de Joule Gay Lussac *Olivier ou Tout-en-un Dunod*

Dispositif utilisé au XIX^{ème} siècle par Joule, Gay-Lussac et Hirn pour étudier les propriétés des gaz réels : 2 compartiments de volume V' et V'' calorifugés et qui

communiquent par un robinet. Initialement le robinet est fermé : le compartiment de volume V' contient n moles d'un fluide en équilibre à la température T_i et on fait le vide dans le compartiment de volume V'' . *Schéma*

On ouvre le robinet : le fluide se répartit dans les 2 compartiments jusqu'à atteindre un nouvel état d'équilibre.

1^{er} principe appliqué au système {fluide+vide+paroi} qu'on suppose isolé :

$$\Delta U = W + Q$$

Système calorifugé donc le transfert thermique est nul et $Q=0$.

Le volume du système est constant égal à $V'+V''$.

Système soumis à la pression extérieure atmosphérique uniforme. Le travail est donc nul : $W=0$ (on ne peut utiliser l'expression $W=-\int p dV$ car l'évolution n'est pas quasi-statique)

On a alors $\Delta U = 0$: l'énergie interne est conservée.

*Cas d'un GP : U ne dépend que de la température T (première loi de Joule). Si $U_f=U_i$ alors $T_f=T_i$: la détente est isotherme

=> détente de Joule-Gay Lussac = test pour savoir si le modèle du GP est adapté à un fluide réel. En plaçant un thermomètre dans l'enceinte de gauche, on peut comparer T_i et T_f .

*Cas d'un gaz de Van der Waals monoatomique dont l'énergie interne vaut :

$$U = 3nRT/2 - n^2a/V \text{ avec } V_f=V'+V'' \text{ et } V_i=V' \Rightarrow 3nR(T_f-T_i)/2 = -n^2aV''/(V'(V'+V''))$$

=> comme $a>0$, T baisse au cours de la détente de JGL d'un gaz de VdW monoatomique (Explication microscopique : le volume disponible pour les molécules augmente => E_p d'interaction entre deux molécules en $-C/r^6$ augmente et comme U est conservée, la contribution de l'énergie cinétique diminue donc la température diminue.)

Les résultats expérimentaux permettent d'accéder expérimentalement au coefficient a du modèle de Van der Waals.

Exemple pour Argon : *Olivier*

2) Mesure d'une capacité thermique Duffait

$\Delta H=0$ donc il faut définir H avant...

a – Mesure de la valeur en eau du calorimètre

- méthode simple mais imprécision : on prend le calorimètre, on le met sur une balance avec ses accessoires puis on fait le zéro, on verse dedans une masse m d'eau que l'on mesure à la balance, on note la température T_1
- ensuite on chauffe de l'eau à T_2 , on agite afin que ce soit homogène puis on verse de l'eau d'une masse M (que l'on mesure à la balance) dans le calorimètre
- on referme et on agite, on note T_f , on en déduit la masse en eau μ du calorimètre (pas besoin de connaître c_{eau}) : $(\mu+m)c_{eau}(T_f-T_1)+Mc_{eau}(T_f-T_2)=0$
- grosse imprécision sur μ , ça conditionne toutes les mesures ultérieures, *Bellier*

b – Mesure de la capacité thermique c_{eau} à pression constante

- garder la même eau qu'auparavant, on fait l'acquisition sur orphy
 - on relève la température au cours du temps avec le thermomètre qui a une sortie analogique, on prend une alimentation qui peut débiter 3A, on a $U_{it}=(\mu+M')c_{eau}(T(t)-T_i)$
- on trace $T(t)$ => on en déduit c_{eau} , à comparer avec 4.18J/K/g, *Bellier, Quaranta, Duffait*

Conclusion :

Nous avons pu voir dans cette leçon comment se définit la conservation de l'énergie via le 1^{er} principe. Celle-ci est définie en reliant l'énergie interne, le travail et le transfert thermique reçus par le système. Cependant le premier principe n'est pas à lui seul

suffisant pour décrire les évolutions de systèmes thermodynamiques. En effet, un second principe est nécessaire pour prévoir le sens d'évolution des systèmes