

LP12 : Premier principe

Remarques du jury :

- Des exemples concrets d'utilisation du premier principe de la thermodynamique sont attendus.: 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.

Niveau : Licence

Pré-requis:

- Description micro et macro d'un système à l'équilibre (phases condensées..)
- Énergie échangée par un système au cours d'une transformation (voc usuel de transformation, Diagramme de clapeyron..)
- Gaz parfaits, gaz réels

Introduction:

→ Approche historique: apparition du mot "thermodynamique" en 1849, mais théorie plus ancienne : La théorie voit le jour à la fin du 17ème siècle (JJ Becher et Georg Ernst Stahl), ils développent la théorie du phlogistique, un fluide qui serait présent dans tous les combustibles (animaux, végétaux, bois..). Cette théorie se base sur la théorie des quatre éléments d'Empédocle (V^{ème} siècle avant JC). Cette théorie est néanmoins réfutée par Antoine Lavoisier au milieu du 18ème siècle, quand il développe la théorie du calorique. Dans celle si on considère encore un fluide élastique sans masse qui s'écoule des corps chaud vers les corps froids. Au coeur de la révolution industrielle, les différents constats expérimentaux et les travaux de nombreux scientifiques nous permettent d'arriver en 1845 à l'énoncé du premier principe par Mayer (ou Rudolph Clausius en 1850) ! On va dans cette leçon étudier ce principe.

I- Principe

Le long de la scolarité, on a toujours entendu parlé de conservation de l'énergie mécanique d'un système, ce qui est vrai dès lors que le système est soumis à des forces dérivant d'une énergie potentielle

Ca n'est plus vrai dès qu'il existe des forces dissipatives, qui tendent à faire baisser l'énergie du système (ex : Chute d'une balle : frottement avec l'air). Ce que va dire le premier principe, c'est qu'on a tout de même une conservation de l'énergie mécanique, car l'énergie ne va pas disparaître tout simplement : cela implique l'existence d'une énergie interne microscopique propre au système étudié !

Système : particules du solide $\Leftrightarrow$ molécules de l'air ou du sol en contact (transfert thermique). Donc l'énergie que l'on va voir disparaître macroscopiquement pour un système est soit transformée en énergie interne microscopique, soit cédée à d'autre système.

On peut donc considérer un nouveau système isolé : système global incluant l'air en contact. Comme il est isolé, il n'échange pas d'énergie avec l'extérieur.

On retrouve la conservation de l'énergie totale E:

$E = (E_c + E_p)_{\text{micro}} + (E_c + E_p)_{\text{macro}}$. On considère bien ici une énergie interne.

Microscopique:

E_c : Énergie cinétique microscopique d'agitation thermique (déplacement interne relatif par rapport au barycentre des molécules).

E_p : Énergie potentielle microscopique d'interaction atomiques (réaction chimique ou nucléaire, interaction moléculaire).

Tout cela va s'appeler → Énergie interne U

Macro:

E_c : Énergie cinétique d'entraînement si mouvement d'ensemble macroscopique

E_p : Énergie potentielle extérieure si forces extérieures type pesanteur

→ Énergie mécanique que l'on croise de manière classique.

Si on a pour habitude de pouvoir calculer l'énergie mécanique du système (et encore, les énergies potentielles sont définies par rapport à une constante donc ça n'est pas vraiment vrai), il va être difficile de vraiment calculer l'énergie interne du système. On pourra en revanche plus facilement étudier les variations de U !

1) Énoncé du premier principe dans le cadre d'un système isolé

Énoncé général: Pour tout système thermo, on peut définir, à une constante près, une fonction d'état conservative U, appelée énergie interne dont on peut calculer les variations.

Si on applique ce principe à un système isolé, l'énergie est conservative, ainsi la variation de l'énergie interne est, dans ce cas, nulle.

C'est un principe : il n'a pas été démontré mais il n'a jamais été mis en défaut, c'est pourquoi on l'utilise encore.

2) Bilan d'énergie dans le cadre d'un système isolé

On vient donc de voir : énergie d'un système isolé = constante. Toutefois, de nombreux systèmes que l'on va étudier ne sont pas isolés mais peuvent échanger de l'énergie avec d'autres systèmes. On a donc une variation d'énergie possible avec échanges entre systèmes, qui peut se faire sous deux formes différentes :

-Travail W des forces ext non conservatives (ex: force de pression macroscopique qui s'exerce à la surface, $dW = -P_{\text{ext}} dV$)

-Transfert thermique Q (agitation moléculaire et transfert de proche en proche), qui correspond échange d'énergie thermique

On sait $E = E_m + U$, donc si on considère

La variation s'écrit $\Delta E_m + \Delta U = W + Q$

(Formule à appliquer en "convention banquier", je compte positivement ce que le système reçoit et négativement ce qu'il perd)

delta $\rightarrow$ fonction d'état, ne dépend pas du chemin suivi contrairement à W et Q.

Pour notre étude, on considère nos systèmes dans une enceinte fixe = macroscopiquement au repos + E_p ext constante (poids appliqué au centre de masse)

Ainsi, $\Delta E_m = 0$.

Le 1er principe d'exprime : $\Delta U = W + Q$ C'est souvent comme ça qu'on écrira le premier principe sous forme mécanique.

3) Energie interne des GP et des phases condensées

-U : Fonction d'état : additive et extensive (dépend de la quantité de matière)

- $U=U(T,P)$

-A volume constant : $dU=C_v.dT$ (Loi de Joule) avec C_v : capacité th à volume constant en J/K

-Capacité thermique massique $C_{v,M}$ (J/K/kg) ou molaire $C_{v,m}$ (J/K/mol)

- On définit $C_v = f(T)$, d'où : $\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_v(T) dT$

a) Cas du GP

Modèle sur lequel on insiste car souvent valable (vrai dans les conditions de pressions et température usuelles)

Gaz monoatomique (He, Ne)

$\rightarrow U = \frac{3}{2} nRT \rightarrow dU = \frac{3}{2} nRdT \rightarrow C_v = \frac{3}{2} nR$

Gaz diatomique (O_2, N_2)

$\rightarrow C_v = \frac{5}{2} nR$

1ere loi de Joule : $U_m = U_m(T) = C_{v,m}(T) \cdot T + cte$ (= ce qui n'intervient pas dans la thermodynamique mais qui modifie le système).

b) Cas des phases condensées

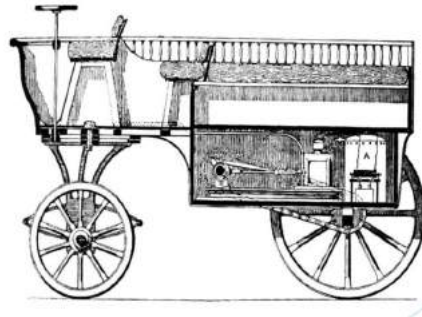
Par définition les phases condensées sont incompressibles : variation de pression n'a pas d'influence.

- $U_m = U_m(T)$ (pas de dépendance en volume)

- $C_{v,m} = \frac{\partial U_m}{\partial T}$

$\rightarrow$ On retrouve la même loi que pour les GP.

4) Exemple d'application du premier principe : une des premières automobiles de l'histoire



Première automobile

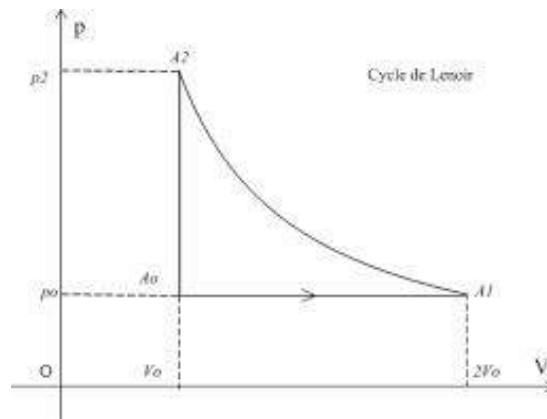
Le moteur de Lenoir en lui même

Premier trajet de 9 km (de Paris à Joinville le bon à 3km/h.)

Moteur à gaz de Lenoir à combustion interne

L'état initial d'une mole de GP est caractérisé par $P_0 = 2.10^5 \text{ Pa}$, $V_0 = 14 \text{ litres}$: Etat (A_0)

→ Description du cycle de transformation (Clapeyron)



(A priori ce diagramme n'est pas dans bon sens, se référer plutôt à [ici](#), exo 4)

On fait subir successivement à ce gaz :

- Une détente isobare, qui double son volume (A_1)
- Une compression isotherme, qui le ramène à son volume initial (A_2)
- Un refroidissement isochore, qui le ramène à l'état initial (P_0, V_0)

AN: On cherche la température T_1 à laquelle s'effectue la compression isotherme ainsi que la pression maximale atteinte

Dans l'état A_1 : $p_1 V_1 = RT_1 = P_2 V_2$ or $P_1 = P_0$

$$T_1 = \frac{P_0 V_0}{R}$$

AN : $T_1 = 673 \text{ K}$

-Pour la compression isotherme $A_1 \rightarrow A_2$: P dep de V

$$p_1 V_1 = RT_1 = P_2 V_2 \text{ or } P_1 = P_0 \text{ et } V_1 = 2V_0 \text{ d'où :}$$

$$p_0 \cdot 2V_0 = p_2 V_0$$

$$P_2 = 2P_0$$

AN : $P_2 = 4.10^5 \text{ Pa}$

.....
W et Q échangés par le système au cours du cycle :

-Détente isobare $A_0 \rightarrow A_1$: (le changement de $P_{ext}=P_{gaz}$ vient du fait qu'on considère quasi statique, mais pas encore vu donc on passe sous silence cette modif)

$$W_{A_0 \rightarrow A_1} = -\int p_{ext} dV_{isobare} = -\int p_{gaz} dV = -\int p_0 dV$$

$$W_{A_0 \rightarrow A_1} = -p_0(V_1 - V_0) = -p_0(2V_0 - V_0) = -p_0 V_0$$

AN : $W_{A_0 \rightarrow A_1} = -2,8.10^3 \text{ J}$

-Compression isotherme $A_1 \rightarrow A_2$:

$$W_{A_1 \rightarrow A_2} = -\int p_{ext} dV = -\int p_{gaz} dV = -\int RT_1 dV/V$$

$$W_{A_1 \rightarrow A_2} = -RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -RT_1 \ln\left(\frac{V_0}{2V_0}\right) = RT_1 \ln 2$$

$$\text{Or } T_1 = \frac{2P_0 V_0}{R}$$

AN : $W_{A_1 \rightarrow A_2} = 3,8.10^3 \text{ J}$

-Refroidissement isochore : $W_{A_2 \rightarrow A_0} = 0$

→ *Ensemble du cycle :*

$$\Delta U = W + Q = W_{A_0 \rightarrow A_1} + W_{A_1 \rightarrow A_2} + Q = 0$$

$$Q = -(W_{A_0 \rightarrow A_1} + W_{A_1 \rightarrow A_2}) = p_0 V_0 (1 - \ln(2))$$

AN : $Q = -1,06.10^3 \text{ J}$

Rendement 30% si on le calcul. Consommation 18L/h

II- Enthalpie et calorimétrie

1) La fonction enthalpie

a) Définition

Pour parler des transformation isobare, U n'est pas très pratique (dépend de T et V). On définit donc une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie.

Soit un système désormais soumis à une pression extérieure constante P_e . Lorsqu'il évolue de A à B (de manière quelconque), l'équilibre initial et final conduit à $P_A = P_B = P_e$

-En absence de travail utile :

$$W = - \int_A^B P_e dV = -P_e(V_B - V_A) = -P_B V_B + P_A V_A$$

-Le premier principe :

$$Q_p = \Delta U - W = (U_B + P_B V_B) - (U_A + P_A V_A)$$

Enthalpie $H = U + PV$. Comme énergie interne, s'exprime en Joule, est additive et extensive.

Transfo monobare : $Q_p = \Delta H$ (comme on vient de le voir)

On associe comme variable à l'enthalpie T,P telle que (différentielle totale):

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

en utilisant $H = U + PV$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = \delta Q - PdV + PdV + VdP$$

$$dH = \delta Q + VdP$$

$$\rightarrow \delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT \text{ en J/K/kg}$$

On définit alors : $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ (J/K/kg)

-A pression constante, $dH = \delta Q_p = C_p dT$

Ne pas oublier qu'un apport d'énergie (thermique ou non) peut mener à la rupture de liaisons inter/intramoléculaires, et donc potentiellement à un changement d'état.

Lors d'un changement d'état:

-Energie thermique échangée au cours d'un changement d'état: $Q = \Delta H = m \cdot \Delta_{\text{chaleur latente}} h$
avec $\Delta_{\text{chaleur latente}} h$, l'enthalpie massique de changement d'état (appelée aussi chaleur latente) en J/kg

b) Cas du GP

-Pour un GP, on dispose de la 2^{de} loi de Joule :

$$H = U(T) + PV = U(T) + nRT$$

$$- \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR$$

$$\rightarrow C_p - C_v = nR$$

$$\text{Relation de mayer : } C_{p,m} - C_{v,m} = R$$

$$\gamma = C_{p,m} / C_{v,m}$$

$$C_{v,m} = \frac{R}{\gamma-1} \quad \text{et} \quad C_{p,m} = \frac{\gamma R}{\gamma-1}$$

GP mono : $C_{v,m} = 3/2 R$ et $C_{p,m} = 5/2 R$ d'où $\gamma = 5/3 = 1,67$ (type He)

Gp diat : $C_{v,m} = 5/2 R$ et $C_{p,m} = 7/2 R$ d'où $\gamma = 7/5 = 1,40$ (type N2)

c) Cas de la phase condensée

- $H = U + PV$

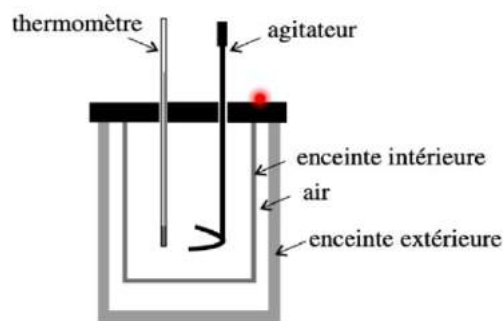
- $V = \text{cte}$ et on choisit le faible $\rightarrow$ variation de PV négligeable devant celle de U

- $C_p = C_v = C$ capacité thermique du système

- On a donc pour une transfo finie: $Q = \Delta U = \Delta H = C \cdot \Delta T$

2) Détermination d'une enthalpie de changement d'état par calorimétrie

$\rightarrow$ Principe calorimètre!



- Prendre glaçon, et mesurer température des glaçons

- Mettre eau chaude dans le calorimètre et mesurer sa température

- Mesurer température finale du système : glaçon + eau chaude (agitation)

Système = {calorimètre et instruments + eau + glace}

Etat initial :

- Eau liquide : m , θ_0

- Calorimètre : μ , θ_0

- Glace : m_{glace} , θ_1

Etat final :

- Eau liquide : $m_{\text{eau}} + m_{\text{glace}}$, θ_f

- Calorimètre : θ_f

Le système considéré est le calorimètre+instruments+eau+glace.

- Evolution monobare + équilibre mécanique dans l'état initial et état final (pas d'énergie cinétique, ni de travail autre que celui de la pression)

- Donc $\Delta H = Q$

- Calorimètre bien isolé $\rightarrow \Delta H = 0$

- H est une fonction additive donc :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{calorimètre}} + \Delta H_{\text{glace}}$$

- c (capacité thermique à p =constante) $\Rightarrow$ indep de T (phases condensées)
(On rappelle que $dH = m \cdot c \cdot dT$)

$$\Delta H_{\text{eau}} = m_{\text{eau}} \cdot c_{\text{eau}} (\theta_f - \theta_0)$$

$$\Delta H_{\text{calorimètre}} = \mu c_{\text{eau}} (\theta_f - \theta_0) \quad (\mu \text{ la valeur en eau en gramme du calorimètre, } \mu = 20\text{g})$$

Calcul de ΔH_{glace} : *Etapas état initial $\rightarrow$ état final. !Chgt d'état!*

- Transfo isobare : $\theta_1 \rightarrow 0^\circ\text{C}$

$$\Delta H_1 = m_{\text{glace}} \cdot c_{\text{glace}} (0 - \theta_1)$$

- Transfo isobare et isotherme de la glace à 0°C (changement d'état):

$$\Delta H_2 = m_{\text{glace}} \cdot \Delta_{\text{fusion}} h$$

- Transfo isobare $0^\circ\text{C} \rightarrow \theta_f$

$$\Delta H_3 = m_{\text{glace}} \cdot c_{\text{eau}} (\theta_f - 0)$$

$$\rightarrow \Delta H_{\text{glace}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = m_{\text{glace}} (c_{\text{eau}} \cdot \theta_f + \Delta_{\text{fusion}} h - c_{\text{glace}} \cdot \theta_1)$$

$$- \Delta H_{\text{eau}} = m_{\text{eau}} \cdot c_{\text{eau}} (\theta_f - \theta_0)$$

$$- \Delta H_{\text{calorimètre}} = \mu \cdot c_{\text{eau}} (\theta_f - \theta_0)$$

$$\text{Finalement : } \Delta H = (m_{\text{eau}} + \mu) \cdot c_{\text{eau}} (\theta_f - \theta_0) + m_{\text{glace}} (c_{\text{eau}} \cdot \theta_f + \Delta_{\text{fusion}} h - c_{\text{glace}} \cdot \theta_1)$$

Comme $\Delta H = 0$

$$\Delta_{\text{fusion}} h = \frac{m_{\text{eau}} + \mu}{m_{\text{glace}}} \cdot c_{\text{eau}} \cdot (\theta_0 - \theta_f) + c_{\text{glace}} \cdot \theta_1 - c_{\text{eau}} \cdot \theta_f$$

On prend les valeurs numériques tabulées sur internet.

$$\text{AN : } \Delta_{\text{fusion}} h = 3,6 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$$

$$\text{Valeur tabulée : } \Delta_{\text{fusion}} h = 3,33 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$$

Il y'a des pertes qu'on n'a pas été pris en compte

Conclusion :

1er principe postule que l'énergie ne peut être créée mais juste échangée

On connaît point de départ et arrivée

mais qu'en est-il du chemin suivi ?

Pourquoi la différence de température évolue ainsi $\rightarrow$ 2nd principe Sadi Carnot (1824)

Remarques :

- titre du I.2) ne parle pas que de système isolé
- Définir la capacité thermique !!
- diapo 60 : mal écrit pour C_p

Questions :

- Savoir écrire 1er principe en système ouvert
- Connaissez vous des variables à la fois intensives et extensives ?

J'aurais envie de dire que non, en tout cas pas en même temps c'est sur car les définitions sont opposées.

- Où placer mc^2 dans une approche relativiste du premier principe ?

Ca fait partie de l'énergie interne. Je dirais dans l'énergie potentielle microscopique (elle peut permettre ou non à une réaction nucléaire d'avoir lieu).

- Quand l'expression $dU = T dS - P dV$ est-elle valable ?

Dans le cas où il n'y a pas de réaction chimique, et pas d'apport de matière à notre système (donc pour un système fermé), sinon il faut ajouter un terme $\mu_i d_i$ par élément chimique.

- Comment on peut retrouver les capacités d'un GP ?

En théorie cinétique des gazs, on peut aboutir au théorème d'équipartition de l'énergie, il "suffit" de le dériver par rapport à la température. (voir LP11).

Bibliographie :

- Physique 1ère année, MPSI PCSI, références prépas, Editions Tec & Doc
- Framabook, Thermodynamique de l'ingénieur Olivier Cleynen
- Cycle de Lenoir : [ici](#).
- J'intègre, physique tout en un (MN. Sanz, AE. Badel, F. Clausset)
- Physique, tout en un pour la licence, Laurent Gautron