Premier principe de la thermodynamique

Distinction

Définition : Travail et transfert thermique

Un système $\mathscr{S}$ fermé peut recevoir de l'énergie de l'extérieur sous deux formes.

- ***Le travail*** noté W.
  - Il est associé à des variations de paramètres extérieurs ***macroscopiques***,
  - il peut être ***empêché*** ou ***provoqué*** en contrôlant ces paramètres extérieurs.
- ***Le transfert thermique*** noté Q.
  - Il est dû aux chocs interactions (chocs) microscopiques de ***l'agitation thermique***
  - il n'est ni déclenchable, ni stoppable : il peut seulement être ***ralenti*** ou ***accéléré***
  - il s'effectue ***spontanément*** du chaud vers le froid

Ces deux grandeurs, ***de même dimension***, s'expriment en joules. Elles sont algébriques, comptées ***positives*** par convention si la ***variation*** d'énergie de $\mathscr{S}$ correspondante est ***positive***.

Pression dans un gaz à l'équilibre

Gaz à l'équilibre mécanique

On détermine la pression dans un gaz à l'équilibre mécanique en écrivant l'équilibre mécanique des parois mobiles de l'enceinte qui le contient.

Pression « extérieure »

Expression du travail des forces de pression

Le travail ***élémentaire*** δW reçu par un système compressible peut se mettre sous la forme :

$$\delta W = -P_{\text{ext}}\delta V,$$

où δV représente le ***volume élémentaire balayé*** par une frontière mobile de l'enceinte du gaz et P_{ext} est la ***« pression extérieure »*** exercée. La transformation est une :

compression si $\delta W > 0$,

détente si $\delta W < 0$.

Cas d'une seule paroi mobile sur laquelle P_{ext} est uniforme

Le volume δV est alors la ***variation*** élémentaire de volume $\mathrm{d}V$ du fluide et on a $\delta W = -P_{ext}\,\mathrm{d}V$ et on a ***compression*** si et seulement si $\mathrm{d}V < 0$.

Le travail total lors d'une transformation est alors

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}}\,\mathrm{d}V.$$

Transformation brutale

Travail lors d'une transformation brutale

On considère un gaz ***initialement à l'équilibre thermodynamique***, brutalement mis hors d'équilibre par l'application d'une contrainte extérieure ***stationnaire et uniforme***.

On désigne par P_f la pression ***du gaz*** à l'équilibre thermodynamique ***à l'issue de la transformation*** et ΔV la variation de volume jusqu'au retour à l'équilibre. Le travail des forces de pression reçu par le gaz s'exprime selon :

$$W = -P_f \Delta V$$

Transformation quasistatique

Définition : Transformation quasistatique

Un transformation est dite ***quasistatique*** si le système passe par une succession d'états d'équilibre thermodynamique infiniment voisins. Il est en particulier à chaque instant :

- à l'équilibre mécanique,
- à l'équilibre thermique,
- et en équilibre thermodynamique avec l'extérieur.

Travail lors d'une transformation quasistatique

Travail lors d'une transformation quasistatique

Lors d'une transformation quasistatique,

- le travail élémentaire des forces de pression est :
$$\delta W = -P\mathrm{d}V,$$
- le travail au cours d'une transformation finie est :
$$W = \int_{V_i}^{V_f} -P\mathrm{d}V.$$

avec P la pression du gaz, définie à chaque instant.

Représentation graphique d'un cycle

Définition : Cycle thermodynamique

Un cycle thermodynamique est une transformation à l'issue de laquelle tous les paramètres d'état du système reprennent leur valeur initiale.

Lecture graphique

On considère un système parcourant de manière ***quasistatique*** un cycle thermodynamique. En notant $\mathscr{A}$ l'aire de la trajectoire dans le diagramme de Clapeyron et $W_{\circlearrowleft}$ le travail des forces mécaniques reçu au cours d'un cycle, on a :

- $\mathscr{A} = |W_{\circlearrowleft}|$,
- $W_{\circlearrowleft} > 0$ si le cycle est parcouru dans le sens ***trigonométrique***, il est alors dit ***récepteur***,
- $W_{\circlearrowleft} < 0$ si le cycle est parcouru dans le sens ***horaire***, il est alors dit ***moteur***.

Nature

Modes de transfert thermique

Le transfert thermique entre deux objets (gaz, liquide, solide) à des températures initialement différentes s'effectue :

- par ***conduction*** : statistiquement, les plus agités perdent de l'énergie au profit des moins agités quand ils sont en contact
- par ***convection*** : brassage et uniformisation par mouvement relatif des zones chaudes à différentes températures
- par ***rayonnement*** : un corps émet d'autant plus d'énergie par rayonnement qu'il est chaud

Transformations adiabatiques

Définition : Transformations adiabatiques

Une transformation d'un système $\mathscr{S}$ est dite ***adiabatique*** si le transfert thermique de l'extérieur vers $\mathscr{S}$ est nul ($Q = 0$).

Une paroi ***athermane*** (resp. ***diathermane***) empêche (resp. permet) les transferts thermiques. Un système est dit ***calorifugé*** si ses parois sont athermanes.

Thermostat

Définition : Thermostat

Un thermostat est un corps de ***température stationnaire*** qui n'échange de l'énergie ***que par transfert thermique***. Il réalise une ***source de chaleur idéale***. Les transformations d'un système quelconque en contact thermique avec un thermostat seront donc ***monothermes***.

Définition

Définition : Grandeur conservative

X est dite ***conservative*** si elle ne peut varier que par ***transferts*** avec l'extérieur. Elle est alors ***conservée*** pour un système ***isolé***.

Premier principe de la thermodynamique

Pour tout système $\mathscr{S}$, on peut définir une ***fonction d'état*** U ***additive***, nommée ***énergie interne du système*** telle que l'énergie totale $\mathscr{E} = \mathscr{E}_{\mathrm{mM}} + U$, avec $\mathscr{E}_{\mathrm{mM}} = \mathscr{E}_{\mathrm{cM}} + \mathscr{E}_{\mathrm{pot}_{\mathrm{ext}}}$ l'énergie mécanique macroscopique, soit ***conservative***.

Si $\mathscr{S}$ est fermé, sa variation $\Delta\left(\mathscr{E}_{\mathrm{mM}} + U\right)$ au cours d'une transformation ***finie*** est due ***aux seuls transferts avec l'extérieur***. En notant :

- W le travail de toutes les forces ***non-conservatives*** exercées par l'extérieur,
- Q le transfert thermique reçu ***de l'extérieur au niveau de l'interface***.

$$\text{on a : } \Delta\left(\mathscr{E}_{\mathrm{mM}} + U\right) = W + Q.$$

Au cours d'une transformation ***infinitésimale***, on a de même :

$$\mathrm{d}\left(\mathscr{E}_{\mathrm{mM}} + U\right) = \delta W + \delta Q.$$

Conditions usuelles

Expression usuelle

$$\Delta\left(\mathscr{E}_{\mathrm{mM}} + U\right) = W_p + W_a + Q \quad \text{et :} \quad \mathrm{d}\left(\mathscr{E}_{\mathrm{mM}} + U\right) = \delta W_p + \delta W_a + \delta Q.$$

Cas particuliers

- Pour un système ***macroscopiquement au repos***, cette relation s'écrit :

$$\begin{cases} \Delta U &= W + Q = W_p + W_a + Q \\ \mathrm{d}U &= \delta W + \delta Q = \delta W_p + \delta W_a + \delta Q \end{cases}$$

- Pour un système ***isolé*** : $\mathscr{E}_{\mathrm{mM}} + U = \text{cste}$.

1re loi de Joule

on admet :

1re loi de Joule

L'énergie interne U de tout gaz parfait (***quelle que soit son atomicité***) est une fonction d'état ***additive*** ne dépendant ***que de la température*** et croissante avec elle. Pour un système fermé de nombre de moles n et de masse m, on a :

$$U = nU_m(T) = mu(T),$$

avec U_m l'énergie interne molaire et u l'énergie interne massique.

Rôle de l'atomicité

Gaz mono et polyatomiques

L'énergie interne molaire d'un gaz parfait ***monoatomique*** est $U_m = 3RT/2$.

Celle d'un gaz parfait ***polyatomique*** vérifie $U_m \geqslant \frac{3}{2}RT$.

Transformations isochores

Définition : Capacité thermique à volume constant

La ***capacité thermique à volume constant***, notée C_V d'un système fermé est le taux de variation de son énergie interne U avec sa température T au cours d'une transformation ***isochore***. On a donc :

$$\text{quand : } V = \text{cste} \quad \mathrm{d}U = C_V\,\mathrm{d}T \quad \rightarrow \quad U_f - U_i = \int_{T_i}^{T_f} C_V\,\mathrm{d}T$$

On définit les grandeurs ***intensives*** associées :

C_{Vm} capacité thermique ***molaire*** à volume constant (en $\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$)

c_V capacité thermique ***massique*** à volume constant (en $\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}$)

Cas du gaz parfait

Capacité thermique à volume constant du gaz parfait

La capacité thermique molaire (ou massique) à volume constant d'un gaz parfait est ***indépendante du volume***. On a :

$$\begin{cases} C_{Vm} & = \frac{3R}{2} \quad \text{monoatomique} \\ C_{Vm} & \geqslant \frac{3R}{2} \quad \text{polyatomique} \\ C_{Vm} & = \frac{5R}{2} \quad \text{diatomique aux } T \text{ usuelles} \end{cases}$$

Le plus souvent, C_V sera pratiquement constant avec T et on aura, ***au cours de toute transformation*** :

$$\Delta U = C_V \Delta T = nC_{Vm}\Delta T.$$

U_m ne dépend encore que de T

Énergie interne d'une phase condensée idéale

L'énergie interne d'une phase condensée ***indilatable et incompressible*** ne dépend ***que de la température***. On a :

$$\mathrm{d}U = C\,\mathrm{d}T$$

avec C ***la*** capacité thermique.

Quand on pourra considérer C constant avec T, on aura :

$$\Delta U = C\Delta T = nC_m\Delta T = mc\Delta T$$

Ordres de grandeur

Définition : Calorie

La ***calorie*** est la variation d'énergie interne d'un gramme d'eau liquide dont la température s'élève de 1 K. Elle vaut 4,18 J à 20 °C.

Loi de Dulong et Petit (HP)

À haute température, la capacité thermique molaire de tout solide cristallin tend vers la valeur $C_m = 3R$.

Transformations d'un gaz parfait

On considère un gaz parfait initialement en équilibre thermodynamique avec l'extérieur. Il subit une transformation qui l'amène dans un nouvel état d'équilibre. Seul le travail des forces de pression intervient ($W_a = 0$).

1. On augmente sa température de manière isochore. Que peut-on dire du signe : de la variation de pression ; du travail des forces de pression reçu ; du transfert thermique reçu ?
2. On comprime le gaz. Que peut-on dire du signe : de la variation de volume ; de la variation de pression ; de la variation de température ; du travail des forces de pression reçu ; du transfert thermique reçu ; du signe du travail fourni par l'opérateur ?
3. Même question pour une compression ***adiabatique*** ; puis pour une compression en contact avec un ***thermostat*** à la température initiale du gaz.

Retour sur le frottement

On reprend l'exemple du palet glissant sur un plan incliné.

1. (a) Déterminer la variation d'énergie mécanique du système palet + plan incliné au cours de la transformation.
   (b) En déduire sa variation d'énergie interne en considérant l'ensemble isolé thermiquement de l'extérieur.
   (c) En déduire la variation de température de l'ensemble à l'équilibre thermodynamique en fonction des capacités thermiques C_1 et C_2.
2. (a) le travail non conservatif W_1 et le transfert thermique Q_1 reçus par le palet,
   (b) le travail non conservatif W_2 et le transfert thermique Q_2 reçus par le plan incliné

   Que retrouve-t-on ?
3. (a) La capacité thermique massique du cuivre est $c_m = 380\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}$. Déterminer l'élévation de température pour une masse $m_1 = 1\,\mathrm{kg}$ de cuivre lancée à $10\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}$ qui s'arrête quand son altitude a augmenté de $\Delta z = 4{,}5\,\mathrm{m}$ sur une plaque de cuivre de masse $m_2 = 1\,\mathrm{kg}$.
   (b) Quelle devrait être la vitesse initiale pour que l'arrêt par frottement de ce même palet sur le plan maintenant à l'horizontale produise une élévation de température de $1\,\mathrm{K}$?
4. Peut-on décrire l'évolution de la température au cours de la transformation ? Cela a-t-il une importance ?

Enthalpie

Définition : Enthalpie

On définit l'***enthalpie*** H, par $H = U + PV$ ainsi que

- l'enthalpie ***molaire***, $H_m = U_m + PV_m$, avec V_m le volume molaire,
- l'enthalpie ***massique*** $h = u + P/\rho$, avec ρ la masse volumique.

Propriété

L'enthalpie est une ***fonction d'état additive***. Au cours d'une transformation ***monobare*** entre deux états d'équilibre thermodynamique, on a donc :

$$\Delta(\mathscr{E}_{\mathrm{mM}} + H) = W_a + Q_p$$

en notant Q_p le transfert thermique ***monobare***.

Capacité thermique à pression constante

Définition : Capacité thermique à pression constante

La ***capacité thermique à pression constante***, notée C_P d'un système fermé ***monophasé*** est le taux de variation de son enthalpie H avec sa température T au cours d'une transformation ***isobare***. On a donc :

$$\text{quand : } P = \text{cste} \quad \mathrm{d}H = C_P\,\mathrm{d}T \quad \rightarrow \quad H_f - H_i = \int_{T_i}^{T_f} C_P\,\mathrm{d}T$$

On définit les grandeurs ***intensives*** associées :

C_{Pm} capacité thermique ***molaire*** à pression constante (en $\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$)

c_P capacité thermique ***massique*** à pression constante (en $\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}$)

Gaz parfait

2e loi de Joule

L'enthalpie molaire d'un gaz parfait ne dépend que de la température. On dit qu'il vérifie la 2e loi de Joule.

Variation de H

La variation d'enthalpie d'un gaz parfait ***au cours de toute transformation*** se calcule selon :

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p\,\mathrm{d}T.$$

Relation de Mayer

Relation de Mayer

Les capacités ***molaires*** d'un ***gaz parfait*** vérifient la relation de Mayer $C_{P,m} - C_{V,m} = R$. En posant $\gamma \equiv \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$, on a :

$$C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \quad C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1}$$

Enthalpie massique de changement d'état

Définition : Enthalpie massique de changement d'état

On considère le changement d'état ***monobare et monotherme*** d'un corps pur C entre une phase 1 et une phase 2 à T et à la pression d'équilibre $P_e(T)$

On nomme ***enthalpie massique de changement d'état de*** 1 ***à*** 2, ou ***chaleur latente de changement d'état*** à la température T, notée $\ell_{1\to 2}(T)$ la variation d'enthalpie d'une unité de masse de C lors de la transformation $\mathscr{T}$ entre :

- C à T, $P_e(T)$ entièrement dans l'état 1,
- C à T, $P_e(T)$ entièrement dans l'état 2,

Expression

L'***enthalpie massique de changement d'état***, $\ell_{1\to 2}(T)$ ne dépend ***que de la température*** T :

$$\ell_{1\to 2}(T) = h_2(T, P_e(T)) - h_1(T, P_e(T)).$$

$\ell_{1\to 2}(T) = q_P(T)$ représente le transfert thermique massique lors de $\mathscr{T}$ si elle est réalisée ***de manière monobare***, avec $w_a = 0$.

La transformation $\mathscr{T}$ peut de plus être réalisée de manière quasistatique, isobare et isotherme.

Signes des chaleurs latentes

Les enthalpies massiques de ***vaporisation*** ℓ_{vap}, ***sublimation*** ℓ_{sub} et de ***fusion*** ℓ_{fus} correspondent à des transitions vers un état ***plus désordonné*** et sont donc toutes trois ***positives***.

Ordres de grandeur et variations

Fusion

valeurs à la température de fusion à $P°$, varient peu avec T de l'ordre de $5 \cdot 10^3\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

	H_2O	Fe
$\ell(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	333	233

Vaporisation

valeurs à la température de vaporisation à $P°$ de l'ordre de $1 \cdot 10^4\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

	H_2O	CO_2
$\ell(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	2260	570

Exercice : détermination de chaleurs latentes par calorimétrie

On étudie la fusion et la vaporisation de l'eau par ébullition dans un calorimètre parfaitement calorifugé comportant un thermomètre, un agitateur, et une résistance chauffante. La pression atmosphérique au dessus du calorimètre est $P_0 = 1{,}0\,\text{atm}$. On note c la capacité thermique massique de l'eau liquide, supposée constante entre 0 °C et 100 °C et μ la « valeur en eau du calorimètre » : la capacité thermique du (calorimètre + accessoires + air) est donc μc.

- À l'instant initial t_0, une masse m_g de glace coexiste avec de l'eau liquide à $\theta = 0°\text{C}$. La masse totale (liquide + glace) est m_{tot}.
- La résistance chauffante est alimentée avec une puissance constante $\mathscr{P}$. Le thermomètre indique une température constante jusqu'à l'instant t_1 où elle commence à croître jusqu'à atteindre $\theta = 100°\text{C}$ à l'instant t_2.

1. Décrire les transformations (donner P, θ et la composition) subies par l'eau liquide et la glace de t_0 à t_2 et les représenter dans le diagramme P, T.
2. On raisonne sur le système formé de l'intégralité de l'eau et du calorimètre.
   (a) En étudiant sa variation d'enthalpie de t_0 à t_1, établir une relation entre la chaleur de fusion $\ell_f(\theta_1)$,$\mathscr{P}$, $t_1 - t_0$, et m_g.
   (b) Établir de même une relation entre $m_{tot}, c, \mathscr{P}, \theta_2 - \theta_1, t_2 - t_1$ et μ.
   (c) En déduire $\ell_f(0°\text{C})$ en fonction de c, m_{tot}, m_g, μ et les durées $t_1 - t_0$ et $t_2 - t_1$.

1. Une fois 100 °C atteint, on place le système sur une balance et on maintient $\mathscr{P}$ constante.
   (a) Décrire à nouveau l'évolution de l'eau sous ses différentes formes.
   (b) Que représente la masse m_b indiquée par la balance ? En déduire que m_b va diminuer.
   (c) $m_b = m_{tot}/2$ à l'instant t_3. Déterminer la chaleur latente de vaporisation $l_v(100°\text{C})$ en fonction de c, μ, m_{tot}, des durées $t_2 - t_1$ et $t_3 - t_2$ et de $\theta_2 - \theta_1$.

Indispensable

Indispensable

- expression du premier principe
- travail des forces de pression pour des compressions brutales et quasistatiques
- énergie interne et capacité thermique du GP et de la phase condensée idéale
- savoir retrouver variation d'énergie interne, travail et transfert pour les différentes transformations
- définition de l'enthalpie, lien avec les transformations monobares
- enthalpie et capacité thermique du GP et de la phase condensée
- chaleur latente de changement d'état

Feynman sur l'énergie

« The Feynman lectures on Physics, vol I, chap 4 : Conservation of Energy » `http://www.feynmanlectures.caltech.edu/I_04.html`

In this chapter, we begin our more detailed study of the different aspects of physics, having finished our description of things in general. To illustrate the ideas and the kind of reasoning that might be used in theoretical physics, we shall now examine one of the most basic laws of physics, the conservation of energy.

There is a fact, or if you wish, a law, governing all natural phenomena that are known to date. There is no known exception to this law—it is exact so far as we know. The law is called the conservation of energy. It states that there is a certain quantity, which we call energy, that does not change in the manifold changes which nature undergoes. That is a most abstract idea, because it is a mathematical principle ; it says that there is a numerical quantity which does not change when something happens. It is not a description of a mechanism, or anything concrete ; it is just a strange fact that we can calculate some number and when we finish watching nature go through her tricks and calculate the number again, it is the same. (Something like the bishop on a red square, and after a number of moves—details unknown—it is still on some red square. It is a law of this nature.) Since it is an abstract idea, we shall illustrate the meaning of it by an analogy.

Imagine a child, perhaps "Dennis the Menace," who has blocks which are absolutely indestructible, and cannot be divided into pieces. Each is the same as the other. Let us suppose that he has 28 blocks. His mother puts him with his 28 blocks into a room at the beginning of the day. At the end of the day, being curious, she counts the blocks very carefully, and discovers a phenomenal law—no matter what he does with the blocks, there are always 28 remaining ! This continues for a number of days, until one day there are only 27 blocks, but a little investigating shows that there is one under the rug—she must look everywhere to be sure that the number of blocks has not changed. One day, however, the number appears to change—there are only 26 blocks. Careful investigation indicates that the window was open, and upon looking outside, the other two blocks are found. Another day, careful count indicates that there are 30 blocks ! This causes considerable consternation, until it is realized that Bruce came to visit, bringing his blocks with him, and he left a few at Dennis' house. After she has disposed of the extra blocks, she closes the window, does not let Bruce in, and then everything is going along all right, until one time she counts and finds only 25 blocks. However, there is a box in the room, a toy box, and the mother goes to open the toy box, but the boy says "No, do not open my toy box," and screams. Mother is not allowed to open the toy box. Being extremely curious, and somewhat ingenious, she invents a scheme ! She knows that a block weighs three ounces, so she weighs the box at a time when she sees 28 blocks, and it weighs 16 ounces. The next time she wishes to check, she weighs the box again, subtracts sixteen ounces and divides by three. She discovers the following :

$$(\text{number of blocks seen}) + \frac{(\text{weight of box})16\text{ounces}}{3\text{ounces}} = \text{constant}. \qquad (4.1)$$

There then appear to be some new deviations, but careful study indicates that the dirty water in the bathtub is changing its level. The child is throwing blocks into the water, and she cannot see them because it is so dirty, but she can find out how many blocks are in the water by adding another term to her formula. Since the original height of the water was 6 inches and each block raises the water a quarter of an inch, this new formula would be :

$$(\text{number of blocks seen}) + \frac{(\text{weight of box})16\text{ounces}}{3\text{ounces}} + \frac{(\text{height of water})6\text{inches}}{1/4\text{inch}} = \text{constant}. \qquad (4.2)$$

In the gradual increase in the complexity of her world, she finds a whole series of terms representing ways of calculating how many blocks are in places where she is not allowed to look. As a result, she finds a complex formula, a quantity which has to be computed, which always stays the same in her situation.

What is the analogy of this to the conservation of energy ? The most remarkable aspect that must be abstracted from this picture is that there are no blocks. Take away the first terms in (4.1) and (4.2) and we find ourselves calculating more or less abstract things. The analogy has the following points. First, when we are calculating the energy, sometimes some of it leaves the system and goes away, or sometimes some comes in. In order to verify the conservation of energy, we must be careful that we have not put any in or taken any out. Second, the energy has a large number of different forms, and there is a formula for each one. These are : gravitational energy, kinetic energy, heat energy, elastic energy, electrical energy, chemical energy, radiant energy, nuclear energy, mass energy. If we total up the formulas for each of these contributions, it will not change except for energy going in and out.

It is important to realize that in physics today, we have no knowledge of what energy is. We do not have a picture that energy comes in little blobs of a definite amount. It is not that way. However, there are formulas for calculating some numerical quantity, and when we add it all together it gives "28 "—always the same number. It is an abstract thing in that it does not tell us the mechanism or the reasons for the various formulas.