

**Titre :** LP6 : Premier principe de la thermodynamique

**Présentée par :** Quentin Berrahal  
Bret/Berrahal

**Rapport écrit par :** Poulain/Le

**Correcteur :** F. Debbasch

**Date :** 22/04/20

**Bibliographie de la  
leçon :**

Titre	Auteurs	Éditeur	Année
Tout en un première année Physique 3 <sup>e</sup> édition	Sanz	Dunod	

**Plan détaillé**

**I – Premier principe**

1. Énoncé
2. Transformations thermodynamiques typiques
3. Exemple d'évolution monobare d'un gaz parfait

**II – Enthalpie**

1. Définitions
2. Calorimétrie

**III – Application à la transition solide-liquide**

1. Enthalpie de changement d'état
2. Détermination de  $L_v$

Niveau choisi pour la leçon : CPGE

Pré-requis : Transformations thermodynamiques (isotherme, isochore, isobare)

Intro : On fait glisser un livre, sur la table. Il s'arrête. Ici, nous avons fourni au système (le livre+la table) de l'énergie cinétique et plus tard cette énergie n'est plus, en apparence, présente. En mécanique, on explique cette variation par l'existence de forces non conservatives. Or, en physique, l'énergie est toujours conservée. Voilà là la limite de la mécanique pour traiter tout un pan de phénomènes car ils concernent

une énergie différente de l'énergie mécanique. C'est pour cela que la thermodynamique a un nouveau terme nommé l'énergie interne qui est le sujet de cette leçon via son premier principe.

I -

1.

L'énergie interne  $U$  est une fonction d'état des variables thermodynamiques, extensive et dont la variation au cours d'une transformation (pour un système fermé) est~:

$$\Delta(U+E_c+E_p) = W + Q$$

Le plus souvent  $\Delta(E_c) = \Delta(E_p) = 0$

Si  $U$  est une fonction d'état, cela signifie que ses variations ne dépendent pas du chemin suivi, seulement des conditions initiales et finales.  $W$  et  $Q$  cependant, ne sont pas même des fonctions donc ils dépendent du chemin. Un même  $\Delta U$  peut correspondre à plusieurs couple de  $W$  et  $Q$ .

2.

Comme les conditions extérieures peuvent changer, on peut réécrire le premier principe pour des petites variations  $dU$ .

$U$  est une fonction de  $T$ . Définition de  $C_v$ . Expression de  $\Delta U$  à  $V$  constant en fonction d'une intégrale de  $C_v(T)$ . Pour un gaz parfait, on ne compte que les énergies cinétiques microscopiques qui ne dépendent que de  $T$ .  $U$  ne dépend donc que de  $T$ .

Pour la forme du travail des forces de pressions, expliciter les étapes pour arriver à  $\delta W = -P_{ext}dV$  où  $P_{ext}=P$  dans le cas quasistatique.

Transfo isochore :  $\Delta U = Q$

Transformation isotherme et quasi-statique d'un gaz parfait~:  $W = -nRT \ln(V_f/V_i) = -Q$

3.

Un cylindre de volume  $V_0$  avec un piston de masse  $m_0$  contient un gaz parfait de pression et température initiales  $P_0$   $T_0$ . La pression extérieure est nulle. Les parois sont calorifugées. On pose une masse  $m = 2m_0$  sur le piston à l'instant  $t=0$  et on applique le premier principe pour retrouver la température  $T_1$ . On rend ensuite les parois diathermes en contact avec un thermostat à  $T_0$ . On applique le premier principe pour cette transformation monobare. On voit que  $\Delta H^* = \Delta(U + P_e V) = Q$  ce qui donne pour une évolution quasistatique la variation de l'enthalpie  $H$ .

II -

1)

$H$  s'exprime en joule et on définit  $C_p$ . Loi de Mayer pour un gaz parfait et  $C_v \sim C_p$  pour une solide ou un liquide.  $H$  utile en calorimétrie à  $P$  constante.

2)

Principe du calorimètre.

III -

1.

Quand un glaçon est laissé dans une pièce à 20°C, il reçoit du transfert thermique mais sa température n'augmente pas. L'énergie va dans le changement d'état sous la forme d'enthalpie de changement d'état. O.D.G. de  $L_v$  et  $C_p$ .

2.

Détermination de  $L_v$  avec un glaçon dans de l'eau chaude dans un calorimètre.

CCL : ouverture sur l'évolution spontanée, le deuxième principe et l'entropie.

**Questions posées par l'enseignant**

Q1 : Quel niveau ?  
R1 : CPGE, 1e année  
Q2 : Vous avez dit l'énergie est toujours conservée en physique ? Ca vient d'où ?  
R2 : Si on considère un lagrangien invariant dans le temps, un calcul nous dit que le hamiltonien sera conservée.  
Q3 : Y a-t-il des situations en physique où la dépendance ne peut pas être éliminé ?  
R3 : Synthèse primordiale de l'univers (cosmologie)  
Q4 : Pouvez vous définir l'énergie de l'univers.  
R4 : énergie cinétique de l'univers et énergie potentielle interne d'interaction ; énergie noire...  
Q5 : Mais comment définir l'énergie de l'univers ?  
R5 : euh oui on peut  
Q6 : énergie interne = fonction d'état. C'est quoi  
R6 : fonction dont la connaissance nous donne la connaissance totale du système  
Q7 : existe-t-il plusieurs fonctions d'état pour un système physique ?  
R7 : on peut définir plusieurs fonctions d'état (fonction de Legendre)  
Q8 : Si on a deux fonctions d'états, elles nous apportent la même connaissance ?  
R8 : oui.  
Q9 : Et les variables thermo c'est quoi ?  
R9 : variables extensives/intensives... T, S  
Q10 : T et S ou P et V sont elles des variables thermo ?  
R10 : oui  
Q11 : si vous prenez l'énergie interne du système, pour le gaz parfait vous avez dit dépend seulement de T. En général quelle différentielle pour U ?  
R11 :  $dU = TdS - pdV + \mu dN$   
Q12 : U est elle une fonction de T, S, p, V,  $\mu$  et N ?  
R12 : non il y a des variables principales  
Q13 : C'est quoi ?  
R13 : ...  
Q14 : V, le volume, vous avez dit = variable thermo. Est-ce une fonction d'état ?  
R14 : j'aurais tendance à dire non  
Q15 : Et S ?  
R15 : oui  
Q16 : extensive, c'est quoi ?  
R16 :  
Q17 : existe-t-il des systèmes pour lesquels U n'est pas extensive  
R17 : Interaction longue portée...  
Q18 : Manip' pour montrer la non-extensivité de U ?  
R18 : Chimie des mélanges  
Q19 : Définition transformation thermo ?  
R19 : Evolution d'un état initial vers l'état final, états d'équilibre  
Q20 : En pratique, c'est quoi un état d'équilibre en thermo ? (ça caractérise quoi ? dans quelles conditions ?...)  
R20 : Etat qui maximise l'entropie...  
Q21 : plus basique. Quelles propriétés fait que l'on peut faire de la thermo à l'équilibre et non hors équilibre ?  
R21 : états pour lesquels les variables thermo peuvent être définis  
Q22 : Notion d'homogénéité. A-t-il des états d'équilibre non homogène ? Quel est leur nom ?  
R22 : Mécanique quantique ?...  
Q23 :  $U = E_c + E_p$ . Si je pense à un gaz parfait. A quoi correspondent les énergies cinétique et potentielle dans le premier principe ?

R23 : énergie macroscopique du centre de masse du système.  
 Q24 : En pratique, quel principe de mécanique derrière le premier principe ?  
 R24 : théorème de l'énergie mécanique...  
 Q25 : équipartition de l'énergie ?  
 R25 : chaque degré de liberté énergétique quadratique contribue pour  $k_B T / 2$   
 Q26 : Qu'est-ce qu'une variation infinitésimale ?  
 R26 : = différentielle d'une fonction  
 Q27 : A-t-on besoin d'une transfo thermo pour définir la différentielle d'une fonction thermo ?  
 Q28 : Exemple,  $f(x) = x^2$ . Pour calculer  $df$ , est ce que je fais de la thermo ? ai-je besoin de considérer une transformation ?  
 R28 : non  
 Q29 : alors pourquoi avoir parlé de transformation pour introduire l'identité thermo ?  
 R29 : ...  
 Q30 : pour le gaz parfait, on peut montrer que capacité thermique  $C_v$  ne dépend pas de la température, comment ?  
 R30 : fonction de partition dans l'ensemble canonique, calcul de  $U$ ...  
 Q31 : Pourquoi  $dF = PdS$  ? C'est quoi la pression ? dans le programme et en général  
 R31 : cinétique des gaz, chocs des particules contre une paroi  
 Q32 : Y a-t-il une autre définition de la pression ?  
 R32 : notion de contraintes  
 Q33 : vous avez introduit  $U$  et  $H$ , vous avez parlé de Legendre... Que vous évoque la notion de potentiel thermodynamique ?  
 R33 : ça peut regrouper tout ce qui est homogène à une énergie... leurs dérivées premières sont également des potentiels...  
**Q34 : mais pourquoi appelle t on cela potentiel ? par exemple l'énergie cinétique est une énergie, mais ce n'est pas un potentiel**

### Commentaires donnés par l'enseignant

Statistiquement, la quasi-totalité des notes de thermo classique sont inférieures à la moyenne.  
 Le premier concept difficile = état d'équilibre :

Equilibre global = on peut définir des paramètres intensifs et extensifs...

Equilibre local = notion de champs, dépend de l'espace et du temps (exemple phénomènes de transport...)

Point crucial : entièrement déterminé par un petit nombre de paramètres réels  $\rightarrow$  un point dans  $R^n$  (espace des états)

Système de coordonnées = ensemble des variables d'état dont on se sert.

Fonction d'état = un truc qui dépend de l'état d'équilibre et seulement de cet état

Tout le monde est une fonction d'état. Votre définition de la fonction d'état est fausse.

Attention à distinguer additivité et extensivité

2 types de transformation : transfo réelles et irréversibles  $\rightarrow$  entre les 2 états d'équilibre on ne sait pas ce qu'il se passe.

Ou suite d'état d'équilibre pour le système = transfo réversible.

Je dis ça car : pour toute transfo on peut écrire  $dU = dW + dQ$

Il n'y a pas de transformation à ce niveau. Par contre si on intègre cette relation, il faut considérer une transformation réversible. On interprète alors  $dU$  comme une petite variation le long de la courbe d'intégration.

Transfo quasi statique = transfo ou  $S1$  et  $S2$  sont à l'équilibre mais l'ensemble n'est pas nécessairement à l'équilibre (par exemple pas égalité des pressions)

$U = E_c + E_p \rightarrow$  théorème de Koning (au programme, mais pas exigible des étudiants)

Pourquoi à pression constante, volume constant... dans les dérivées partielles  $\rightarrow$  capacités caractérise le  $dQ$ , pas le  $pdV$

On ne peut pas définir l'énergie de l'univers en expansion. L'univers n'a pas d'énergie. On ne peut pas toujours définir une notion d'énergie.

A propos d'un état d'équilibre non-homogène : oui, notion d'équilibre locale en hydrodynamique ; ou, gaz parfait dans le champ de pesanteur  $\rightarrow$  champ de pression.

**Manip' de la non-extensivité de  $U$  : interaction à distance électrique  $\rightarrow$  condensateur dans diélectrique liquide : le volume du diélectrique varie. Energie quadratique en la charge donc non extensive**

### **Avis général sur la leçon (plan, contenu, etc.)**

Présentation correcte, mais un peu limite. Réponses aux questions très insuffisantes.

### **Notions fondamentales à aborder, secondaires, délicates**

Fondamentales: premier principe = conservation de l'énergie, origine micro. de la conservation de l'énergie,  
sens des formes différentielles et intégrées

Secondaires: exosmoses. d'application varies, exemple ou il n'y a pas extensive

Délicates: notions d'état thermo., de transformations (reversibles, non reversibles, quasi-statiques) et de différentielles,  
potentiels thermo.

### **Expériences possibles (en particulier pour l'agrégation docteur)**

Manip. de transition de phase dans un calorimètre

### **Bibliographie conseillée**

Mon article: On teaching thermodynamics (sorry!)

Thermodynamique: ouvrage de Provost et Provost (Cedic Nathan)