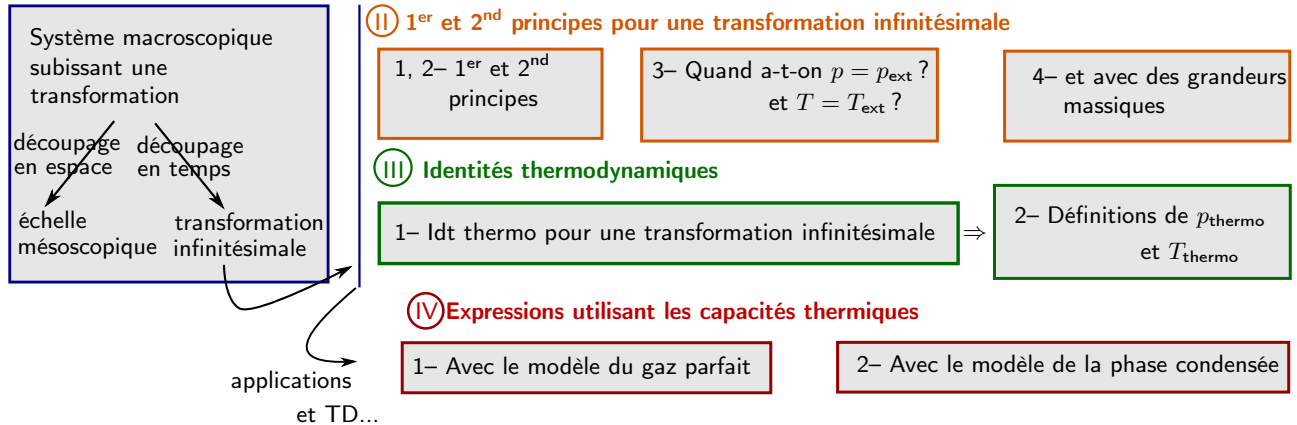


Utilisation des transformations infinitésimales en thermodynamique

Plan schématique du cours

I Système et transformation – découpage



Plan du cours

I - Système et transformation – découpage

II - 1^{er} et 2nd principes pour une transformation infinitésimale

- 1 - Le premier principe
- 2 - Le second principe
- 3 - Quand a-t-on $p = p_{ext}$ et $T = T_{ext}$?
- 4 - Avec des grandeurs molaires ou massiques

III - Identités thermodynamiques

- 1 - Énoncés des identités
- 2 - Définition de la température et de la pression thermodynamique

IV - Expressions utilisant les capacités thermiques

- 1 - Le cas du modèle du gaz parfait
- 2 - Le cas du modèle de la phase condensée incompressible indilatable

Ce qu'il faut connaître

_____ (cours : I)

- ₁ Qu'est-ce qu'une transformation infinitésimale ?
Quand utilise-t-on la notation d et la notation δ ?

_____ (cours : II)

- ₂ Quelle sont les définitions des grandeurs massiques et molaires ? (ex. : $U_m = U/n$, $u = U/m$).
- ₃ ★ Comment s'énonce le **premier principe** pour un système fermé subissant une transformation infinitésimale avec des grandeurs extensives ? et avec des grandeurs massiques ?
Quelle est l'expression du travail élémentaire des forces de pression ?
- ₄ ★ Comment s'énonce le **second principe** pour un système fermé subissant une transformation infinitésimale avec des grandeurs extensives ? et avec des grandeurs massiques ?
Quelle est l'expression d'un échange élémentaire d'entropie δS_e ?
- ₅ ★ Sous quelles conditions a-t-on tout au long de la transformation $p = p_{ext}$? et $T = T_{ext}$?

————— (cours : III)

- ₆ Donner l'identité thermodynamique avec dU .

Comment définir T et p thermodynamique à partir de cette identité ?

————— (cours : IV)

- ₇ ★ Quelle sont les expressions de dU et dH avec C_V et C_P dans le modèle du gaz parfait ?
Et dans le modèle de la phase condensée incompressible indilatable ?
- ₈ ★ Comment s'énonce la loi de Laplace ? Quelles sont ses conditions d'application ?

Ce qu'il faut savoir faire

Remarque : La liste ci-dessous comporte les savoir faire généraux, ainsi que des exemples concrets de questions qui peuvent être posées. Ces exemples ne sont pas exhaustifs : d'autres questions peuvent aussi être abordées.

- ₉ Écrire les deux principes pour une transformation infinitésimale en les simplifiant en fonction des hypothèses sur la transformation.
- Voir question 1 du TD I : écrire les deux principes et les simplifier pour une transformation adiabatique, une transformation adiabatique réversible, une transformation isochore.
- ₁₀ Découper une transformation finie en une succession de transformations infinitésimales et appliquer les principes pour aboutir à une équation différentielle sur le système considéré (voir TD II).
- On considère un gaz parfait dans une enceinte calorifugée et indéformable. Une résistance chauffante située dans l'enceinte fournit au gaz une puissance P sous forme de transfert thermique. Donner l'expression de l'évolution de la température du gaz en fonction du temps.^a
 - On place une bouteille d'eau initialement à $T_0 = 20^\circ\text{C}$ dans un congélateur où il fait -20°C . Sa capacité thermique totale est notée C . On suppose que pendant un temps dt l'eau perd par transfert thermique une énergie $aC(T(t) - T_{\text{ext}})dt$. Au bout de combien de temps atteint-elle 0°C ? (On donne $a = 2.5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$.)^b
- ₁₁ Retrouver l'identité thermodynamique avec dH (à partir de celle connue sur dU et de la définition de H).

Méthode

Méthode : Comment démarrer un problème en thermodynamique

► Cas d'une transformation macroscopique

On commencera toujours la rédaction en écrivant :

- Système : {le système considéré}, dire s'il est fermé ou ouvert.
- Transformation : la transformation subie, avec l'état initial (et les valeurs qu'on connaît) et l'état final (et les valeurs qu'on connaît ou qu'on cherche).

En particulier lors de l'application du 1^{er} ou du 2nd principe, il faut obligatoirement **préciser le système** auquel on l'applique.

a. Réponse rédigée rapidement : on applique le premier principe au système fermé {gaz dans l'enceinte} entre les instants t et $t + dt$: $dU = \delta Q_{\text{reçu}} + \delta W$. On a $\delta W = 0$ car le seul travail est celui des forces de pression, qui est nul à volume constant (enceinte indéformable), et on a $\delta Q_{\text{reçu}} = Pdt$ (et pas de pertes car enceinte calorifugée). On utilise ensuite $dU = C_V dT$ pour la variation d'énergie interne du gaz supposé parfait. On en déduit donc $C_V dT = Pdt$, d'où $\frac{dT}{dt} = \frac{P}{C_V}$, et donc $T(t) = T(0) + \frac{P}{C_V} t$.

b. Premier principe au système fermé {eau dans la bouteille} entre les instants t et $t + dt$: $dU = \delta Q_{\text{reçu}} + \delta W = aC(T(t) - T_0)dt + 0$. Et d'autre part pour une phase condensée $dU = CdT$. On en déduit l'équation différentielle $\frac{dT}{dt} = -a(T(t) - T_0)$, que l'on sait résoudre.

Exemple :

Système : n moles de gaz supposé parfait, système fermé.

Transformation : isochore, entre les états

$$\text{État initial} \left\{ \begin{array}{l} T_B = 20^\circ\text{C} \\ p_B = 1.0 \text{ bar} \\ V_B \end{array} \right. \xrightarrow{\text{isochore, GP}} \text{État final} \left\{ \begin{array}{l} T_C \text{ inconnu} \\ p_C \text{ inconnu} \\ V_C = V_B \end{array} \right.$$

► **Cas d'une transformation infinitésimale**

On précise le système, le fait qu'il est fermé, et les instants entre lesquels on applique le 1^{er} ou 2nd principe.

Exemple :

On applique le premier principe au système {gaz dans la pièce} entre les instants t et $t + dt$:

$$dU = \delta Q + \delta W.$$

Puis on cherche des expressions pour dU , δW , δQ . Par exemple :

- si gaz parfait alors $dU = C_v dT$, si phase condensée alors $dU = CdT$,
- si adiabatique alors $\delta Q = 0$
- si reçoit une puissance thermique P , alors $\delta Q = Pdt$
- si perd une puissance thermique P , alors $\delta Q = -Pdt$
- si indéformable alors $\delta W_{\text{pression}} = 0$
- en général, $\delta W_{\text{pression}} = -p_{\text{ext}}dV$, et si réversible ou quasi-statique sans frottements alors $p_{\text{ext}} = p$
- etc...

Documents associés au cours

IV.1 – Le cas du modèle du gaz parfait

Côté théorie : résultats du modèle du gaz parfait	Valeur de γ dans ce modèle
Gaz parfait monoatomique	$\frac{5}{3}$, soit 1.7
Gaz parfait diatomique pour T et p usuels	$\frac{7}{5}$, soit 1.4
Côté expériences : valeurs mesurées pour un gaz réel	Valeur expérimentale de γ
Hélium à 20°C	1.660
Air sec à 20°C, à 100°C, à 400°C, à 1000°C	1.400, 1.401, 1.493, 1.365
H ₂ à 20°C	1.410
CO ₂ à 20°C	1.300

Voir par exemple https://fr.wikipedia.org/wiki/Indice_adiabatique pour plus de valeurs.

I – Système et transformation, découpage

On a vu au chapitre I le **découpage en espace** :

- On découpe le système en sous-systèmes fermés de volume mésoscopique (les particules de fluide).
- Dans ces volumes mésoscopiques les grandeurs d'état intensives (T , p , ρ , etc.) sont définies et constantes.

On peut ainsi parler, par exemple, du champ de pression $p(x, y, z)$.

On introduit dans ce chapitre le **découpage en temps** :

► **Cas des grandeurs d'état** (aussi appelées fonctions d'état)

Leur variation entre un état A et un état B fixés dépend uniquement de l'état du système en A et en B : $\Delta U = U_B - U_A$, et pas du chemin suivi pour aller de A à B.

espace 1

► **Cas des quantités échangées** : W , Q , S_e , S_c .

Leur variation entre un état A et un état B fixés dépend du chemin suivi pour aller de A à B.

Exemple illustrant le fait que la variation des grandeurs d'état ne dépend pas du chemin suivi entre deux états fixés, alors que les quantités échangées en dépendent.

On considère la compression d'un gaz, effectuée

- soit de façon isotherme et réversible (donc on augmente progressivement la pression extérieure, pour avoir $p = p_{\text{ext}}$ tout au long de la transformation),
- soit de façon isotherme et monobare (on place une masse sur le piston, donc p_{ext} est constant tout au long de la transformation).

On a montré les résultats suivants dans le TD de révision :

$$\text{État initial} \left\{ \begin{array}{l} T_0 = 293 \text{ K} \\ p_0 = 1.0 \text{ bar} \\ V_0 = 50 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \end{array} \right. \xrightarrow{\text{isotherme, réversible OU monobare, GP}} \text{État final} \left\{ \begin{array}{l} T_f = T_0 \\ p_f = 20 \text{ bar} \\ V_f = V_0/\alpha, \quad \alpha = 20 \end{array} \right.$$

Donc les états initiaux et finaux sont les mêmes pour les deux transformations.

Or on a montré en TD :

★ Pour la transformation isotherme réversible :

$$\left\{ \begin{array}{ll} W = 15 \text{ J} & S_e = -0.051 \text{ J/K} \\ Q = -15 \text{ J} & S_c = 0 \\ \Delta U = 0 & \Delta S = -0.051 \text{ J/K} \end{array} \right.$$

★ Pour la transformation isotherme monobare :

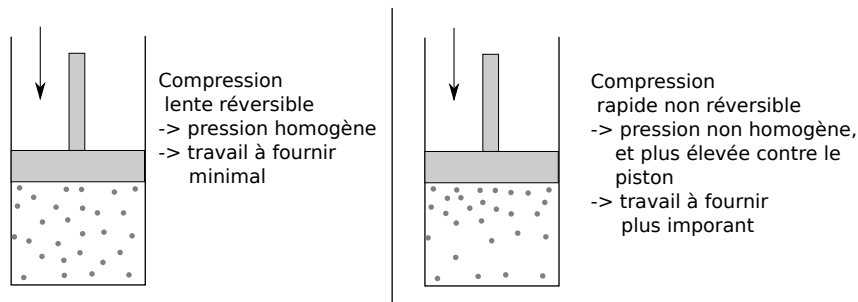
$$\left\{ \begin{array}{ll} W = 95 \text{ J} & S_e = -0.324 \text{ J/K} \\ Q = -95 \text{ J} & S_c = 0.273 \text{ J/K} \\ \Delta U = 0 & \Delta S = -0.051 \text{ J/K} \end{array} \right.$$

Conclusion :

- W, Q, S_e, S_c sont différents.
- Les variations des grandeurs d'état, ici U et S , sont les mêmes.
C'était évident, puisque $\Delta U = U(T_f, p_f, V_f) - U(T_0, p_0, V_0)$ et $\Delta S = S(T_f, p_f, V_f) - S(T_0, p_0, V_0)$.

Remarque sur la création d'entropie :

Pour effectuer la même compression, il faut fournir plus de travail pour celle qui est irréversible.



On retrouve le fait que la création d'entropie est équivalente à une exploitation non optimale de l'énergie, donc à des rendements inférieurs.