

Thermodynamique

Chapitre 2

TS12

Chapitre 2 : Thermodynamique différentielle des systèmes fermés

I- Energie interne :

1) Energie totale E

On définit l'énergie totale E d'un système thermoélastique: $E = E_{c,micro} + E_{p,micro} + E_{c,macro} + E_{p,ext} = U + E_{c,macro} + E_{p,macro}$

$E_{c,macro}$ est l'énergie cinétique macroscopique du système et $E_{p,macro}$ est l'énergie potentielle associée aux forces macroscopiques extérieures conservatives appliquées au système.

U est l'énergie interne, fonction d'état extensive, qui mesure l'énergie microscopique : $U = E_{c,micro} + E_{p,micro}$ avec $E_{c,micro}(T)$ liée à l'agitation thermique des particules et $E_{p,micro}(V)$ donnant l'énergie potentielle de cohésion et d'interaction entre les particules du système : $U(T,V)$.

Gaz parfait	Phase condensée idéale
L'absence d'interaction conduit à $U(T)$ $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = \frac{dU(T)}{dT} dT$	Le volume est constant donc $dV = 0$ et : $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = \frac{dU(T)}{dT} dT$

2) Capacité thermique à volume constant:

On définit la capacité thermique à volume constant la quantité, notée C_v , telle que : $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$. C_v est une grandeur extensive qui s'exprime en $J.K^{-1}$.

La capacité thermique peut être considérée comme constante pour un gaz parfait et une phase condensée idéale :

Gaz parfait	Phase condensée idéale
Pour une transformation élémentaire : $dU = C_v dT$ et pour une transformation non élémentaire : $\Delta U = C_v \Delta T$ Exemples : $c_{v,air} \approx 0,7 kJ.K^{-1}kg^{-1}$	Ces phases étant non dilatables, on parle alors de capacité thermique C : $dU = CdT$ soit $\Delta U = C\Delta T$ $c_{eau(l)} \approx 4 kJ.K^{-1}kg^{-1}$, $c_{cuvre(s)} \approx 385 J.K^{-1}kg^{-1}$

II- 1^{er} principe : (document 1)

1) Énoncé du 1^{er} principe (ou principe de conservation)

Si un système fermé subit une transformation élémentaire alors la variation de son énergie totale E vérifie : $dE = \delta W + \delta Q$. Pour une transformation non élémentaire : $\Delta E = \Delta U + \Delta E_{c,macro} + \Delta E_{p,macro} = W + Q$ avec W qui est le travail des forces macroscopiques, extérieures et non conservatives, Q est le transfert thermique échangé avec l'extérieur.

Si le système thermoélastique n'est pas en écoulement et dans un réacteur immobile (par rapport au référentiel du laboratoire) alors le premier principe s'écrit sous la forme simplifiée : $\Delta U = W + Q$ et $dU = \delta W + \delta Q$ dans le cas d'une transformation élémentaire.

Système thermoélastique réel

$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

Capacité thermique massique et molaire à volume constant

Pour avoir une grandeur intensive, on utilise plutôt :

- La capacité thermique molaire à volume constant C_{vm} telle que $C_v = nC_{vm}$ ($C_{vm} = [J.K^{-1}mol^{-1}]$)

La capacité thermique massique à volume constant c_v telle que $C_v = mc_v$ ($c_v = [J.K^{-1}kg^{-1}]$)

Capacité thermique d'un gaz parfait

On admettra les valeurs des capacités thermiques d'un gaz parfait (aux températures usuelles):

- Monoatomique (motif : atome seul) : $C_v = \frac{3}{2}nR$, soit $C_{vm} = \frac{3}{2}R$
 $c_v = \frac{3R}{2M}$
- Diatomique (motif : association de deux atomes) : $C_v = \frac{5}{2}nR$, soit $C_{vm} = \frac{5}{2}R$ et $c_v = \frac{5R}{2M}$ (avec M masse molaire).
Exemples : $c_{v,air} \approx 0,7 kJ.K^{-1}kg^{-1}$

Pour une transformation élémentaire : $dU = C_v dT$ et pour une transformation non élémentaire : $\Delta U = C_v \Delta T$

Commenté [A1]:

Problématique : Comment premier et second principes se distinguent-ils ?

Expérience : Un travail peut-il élever la température d'un système (pompe à vélo + Labview)

Expérience : Peut-on convertir intégralement de la chaleur en travail ?

Commenté [A2]: Tout ce chapitre concerne des systèmes thermoélastiques dans des réacteurs thermomécaniques (pas de ressort, de résistance électrique, de champ électrique extérieur)

Commenté [A3]: Liée à un écoulement voir au mouvement du réacteur.

Commenté [A4]: Force macroscopique pour force dont le point d'application évolue à l'échelle macro

Commenté [A5]: On a $U(T) = E_{c,micro} + U_0$ où U_0 représente une énergie (constante) de cohésion des atomes. Il s'agit de la 1^{re} loi de Joule

Commenté [A11]: Les variations de C sur les domaines de températures considérés permettent de considérer C comme constante. Si on suppose les capacités thermiques constantes alors on parle de gaz parfait idéal

Commenté [A6]: On peut interpréter C_v comme la quantité d'énergie qu'il faut fournir au système pour élever (à volume constant) sa température de 1K.

Commenté [A12]: On peut comprendre l'augmentation de cette capacité en considérant les deux degrés de rotation supplémentaires (rotation sur l'axe de la molécule négligée). L'apport d'énergie ne se traduit pas par l'unique augmentation de l'énergie de translation.

Commenté [A7]: Si E varie, c'est qu'il y a eu un transfert d'énergie $E_{echangée}$ avec l'extérieur, le système n'est pas isolé. $\Delta E = E_{echangée}$. Avec $E_{echangée} > 0$ si le système reçoit de l'énergie et $E_{echangée} < 0$ si le système cède de l'énergie à l'extérieur.

Commenté [A8]: Le 1^{er} principe est aussi appelé principe de conservation de l'énergie car les variations de l'énergie totale sont uniquement liées à des termes d'échange (et non à un terme de création)

Commenté [A13]: On peut interpréter C_v comme la quantité d'énergie qu'il faut fournir au système pour élever (à volume constant) sa température de 1K.

Commenté [A9]: Il s'agira du travail des forces de pression extérieur

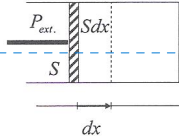
Commenté [A10]: Q n'est autre que le travail à l'échelle microscopique des forces électromagnétiques :
-Pour la conduction thermique : la propagation de proche en proche de l'agitation se fait par le biais de la force électrique
-pour le rayonnement, l'agitation est liée à la nature électromagnétique de la lumière
-pour la convection (forcée ou naturelle): c'est encore des chocs qui assure le mouvement macro

2) Expression du travail des forces de pression extérieures non conservative (document 2)

Le travail élémentaire des forces de pression extérieures échangé avec un système thermo-élastique contenu dans un réacteur thermomécanique dont les parois se déplacent sans frottement est $\delta W = -P_{ext}dV$. Pour une transformation quelconque : $W = -\int_{transfo} P_{ext}dV$

Travail des forces de pression extérieures non conservative

Avec : $dV = -Sdx$



Commenté [A14]: En absence de frottement, on a alors l'intégralité du travail reçu par la paroi qui est transmis au gaz

3) Le transfert thermique (document 3 et 4)

On peut exprimer Q à l'aide du premier principe pour différentes transformations : $\delta Q = dU - \delta W$.

III- L'enthalpie :

1) Définition et utilisation (document 5)

On définit la fonction d'état (extensive) enthalpie H ($[H] = [J]$) afin de recenser l'énergie interne U du système ainsi que l'énergie qu'il a dû développer pour exister à la pression P dans un volume V : $H = U + PV$

Entre deux états d'équilibre pour une transformation monobare et sans frottement dans un réacteur thermomécanique, on a :

- $P_i = P_f = P_{ext}$ et $W = -P_{ext}\Delta V$
- Le premier principe donne : $\Delta U = W + Q$ soit : $Q = (U_f + P_f V_f) - (U_i + P_i V_i) = H_f - H_i = \Delta H$

On retiendra que pour des évolutions monobares sans frottement (et donc aussi isobares), $\Delta H = Q$

2) Capacité thermique à pression constante- Relation de Mayer des gaz parfaits (document 6)

On définit la capacité thermique à pression constante : $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$.

Pour un déplacement élémentaire, le travail δW_p reçu par le piston de la part de l'extérieur est donné par : $\delta W_p = P_{ext}Sdx$

Le volume balayé par le piston est Sdx et est l'opposé de la variation de volume dV du gaz. Donc : $\delta W_p = -P_{ext}dV$

On peut appliquer le théorème de l'énergie cinétique à la paroi entre deux positions immobiles : $dE_c = \delta W_p - \delta W + \delta W_f = 0$ Où δW est le travail perçu par fluide par le piston et δW_f est le travail des forces de frottement. Donc : $\delta W = \delta W_f + \delta W_p = -P_{ext}dV$ si $\delta W_f = 0$

Système thermoélastique réel

Avec l'équation d'état $V(T, P)$ alors $H = U(T, V) + PV$ peut s'écrire comme une fonction de T, P : $H(T, P)$

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

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

Commenté [A15]: Le transfert thermique Q est l'autre mode d'échange d'énergie qui n'est pas du travail macroscopique W .

Commenté [A16]: Ainsi pour une transformation isochore, le transfert thermique est mesuré par $\delta Q = dU$

Commenté [A17]: La pression du système n'est pas forcément égale à la pression extérieure à tout instant, sauf dans l'état initial et final.

Commenté [A23]: (P, T) sont préférés compte tenu de l'intérêt de H pour les processus isobare. On pourra aussi noter que H étant une fonction d'état, l'analyse d'un chemin isobare conduit aux mêmes résultats que le chemin réel monobare.

Commenté [A18]: On pourra d'ores et déjà apprécier l'importance de cette fonction pour tous les processus chimiques se réalisant à pression atmosphérique

Capacité thermique massique et molaire à pression constante

$$[C_{pm}] = [J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}] \text{ et } [c_p] = [J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}]$$

Gaz parfait	Phase condensée idéale
$H = U(T) + PV$ $H = U(T) + nRT = H(T)$ Donc : $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = C_p dT$ On a aussi : $dH = C_p dT + nRdT$ $dH = (C_p + nR)dT$ Soit : $C_p = C_v + nR$ (relation de Mayer) Pour tout gaz, avec $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ et $C_p = C_v + nR$ on a alors : $C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}$ et $C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}$ Pour une transformation quelconque : $\Delta H = C_p \Delta T$ avec $C_{p, air} \approx 1 kJ \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$	$H = U(T) + PV$ $dH = dU(T) + d(PV)$ On : $dU(T) \gg d(PV)$ $dH = dU = C dT$

Commenté [A19]: Ce résultat constitue la 2^e loi de Joule.

Commenté [A21]: Cette inégalité n'est pas vraie pour une transformation isenthalpique !

Commenté [A20]: γ est appelé coefficient isentropique

IV- Le second principe : (document 7)

a) Le second principe : un principe d'évolution

Le second principe postule l'existence d'une quantité, appelée entropie créée et notée S_c (en $J \cdot K^{-1}$) : si $S_c \geq 0$ alors la transformation envisagée est possible ($S_c = 0$ correspond au cas d'une transformation réversible).

- Si $S_{crée} > 0$, la transformation est possible et irréversible
- Si $S_{crée} = 0$ si la transformation est possible et réversible
- Si $S_{crée} < 0$ si la transformation est impossible

Commenté [A22]: C'est aussi un principe permettant d'apprécier la dégradation de l'énergie

b) Enoncé du second principe

Pour un système fermé en transformation, il existe une fonction d'état, appelée entropie et notée S (en $J.K^{-1}$), telle que on a :

$$\Delta S = S_e + S_c$$

Où ΔS est la variation d'entropie et S_e (en $J.K^{-1}$) est appelée entropie échangée pendant la transformation. Au cours d'une transformation élémentaire : $dS = \delta S_e + \delta S_c$.

Commenté [A24]: Le 2nd principe indique que les variations d'entropie ne sont pas liées uniquement à un terme d'échange, mais également un terme de création indiquant le sens d'évolutions possible : d'où le nom de principe d'évolution.

c) Expression de l'entropie échangée

L'entropie élémentaire échangée est définie par $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$ où δQ est la chaleur échangée avec l'extérieur (dont la température est T_{ext}) à travers la frontière qui délimite le système.

Commenté [A25]: On peut différencier deux thermostats s'échangeant un transfert thermique par ce type de rapport

Pour une transformation donnée : $S_{échangée} = \int_{transfo} \frac{\delta Q}{T_{ext}}$

Identité thermodynamique

Si, au cours d'une transformation, le système est mis en commun avec plusieurs sources de températures différentes, alors $S_e = \sum_i \int_{transfo} \frac{\delta Q_i}{T_{ext,i}}$

On pourra retenir aussi le cas particulier d'un système mis en commun avec plusieurs thermostats, alors $S_e = \sum_i \frac{Q_i}{T_{ext,i}}$. (document 8,9)

L'entropie est une fonction d'état : on peut obtenir l'expression de sa variation pour un système quelconque en transformation en envisageant un processus réversible (avec les mêmes conditions initiales et finales). Pour un processus réversible : $\delta Q = TdS$ (réversibilité thermique) $\delta W = -PdV$ (réversibilité mécanique). En injectant ces deux transferts énergétiques dans le premier principe, nous obtenons une relation, appelée identité thermodynamique, valable pour toute transformation élémentaire. : $dU = TdS - PdV$

Dans le cas adiabatique, réversible on a une transformation isentropique $\Delta S = 0$

De même, avec : $H = U + PV$ et en différenciant :

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP$$

Commenté [A27]: Bien que démontrée dans le cas des transformations réversibles, l'identité thermodynamique est applicable à une transformation quelconque : U, S et V sont effectivement toutes des fonctions d'état ! A noter que les identités thermodynamiques peuvent constituer une nouvelle approche de la thermodynamique pour laquelle la température (thermodynamique) est alors introduite par $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ et la pression (thermodynamique) par $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$. Dans ce cadre, la thermodynamique repose alors uniquement sur les deux principes. Naturellement, températures cinétique et thermodynamique (pression thermodynamique et cinétique) s'identifient.

Commenté [A26]: Attention une transformation isentropique n'est pas forcément adiabatique et réversible

d) Expressions de la fonction entropie

Au cours d'une transformation quelconque, un système thermo-élastique vérifie l'identité thermodynamique : $dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T}$. On obtient une autre identité thermodynamique à l'aide de l'enthalpie : $dH = TdS + VdP$ soit $dS = \frac{dH}{T} - \frac{VdP}{T}$.

Gaz parfait	Phase condensée idéale
$dS = \frac{C_V dT}{T} + \frac{nR dV}{V}$ et $dS = \frac{C_P dT}{T} - \frac{nR dP}{P}$ soit $\Delta S = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$ et $\Delta S = C_P \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i}$	$dS = \frac{dH}{T} - \frac{dU}{T} = \frac{CdT}{T}$ soit $\Delta S = C \ln \frac{T_f}{T_i}$