

Chapitre 2 : Thermodynamique différentielle des systèmes fermés

I- Energie interne U et énergie totale E (exo 1):

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 à l'échelle macroscopique du système.
- $E_{p,macro}$ 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 à l'échelle 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 : $U(T, V)$.

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

On introduira la capacité thermique à volume constant $C_v = \frac{\partial U}{\partial T}$ donc : $dU = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

- Dans le cas d'un gaz parfait, on néglige les interactions à distance, on perd la dépendance en volume donc $dU = C_v dT$ (c'est la 1^{re} loi de Joule)
- Dans le cas d'une phase condensée idéale le volume est une constante donc $dU = C_v dT = C dT$

II- 1^{er} principe : Enoncé du 1^{er} principe (ou principe de conservation) + exo 2

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. Dans le cas du travail des forces de pression extérieur, on va démontrer que $W = - \int_{El} p_{transfo} dV$

Et Q est le transfert thermique échangé avec l'extérieur (pas d'expression générale, il faut partir de $Q = \Delta U - W$).

III- L'enthalpie (exo 3):

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 : $H = U + PV$

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

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

$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$ en posant $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ la capacité thermique à pression constante

Dans le cas d'un GP, $H = U(T) + PV = U(T) + nRT = H(T)$ donc $dH = C_p dT$ (c'est la 2^{ème} loi de Joule) avec $c_{p,air} \approx 1000 J.K^{-1}.kg^{-1}$

IV- Le second principe (exo 4 et 5)

1) L'entropie créée :

Le second principe postule l'existence d'une quantité, appelée entropie créée et notée S_c (en $J.K^{-1}$) :

- 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

L'entropie créée mesure également la dégradation de l'énergie : la présence de transformations non réversibles va diminuer les performances des machines thermodynamiques.

Commenté [A1]: Tout ce chapitre traite des systèmes thermoélastiques dans des réacteurs thermomécaniques fermés (pas de ressort, de résistance électrique, ...)

Commenté [A2]: Liée à un écoulement voire au mouvement du réacteur.

Commenté [A3]: Force macroscopique pour force dont le point d'application évolue à l'échelle macro

Commenté [AM4]: Soit un gaz monoatomique pour lequel on prête le modèle des « 1/6 » :



On a $\frac{1}{6} n^* S v dt$ particules concernées

Soit une quantité de mouvement $d\vec{p}_{paroi} = \frac{n^* m S v^2}{3} dt$

Et donc une force équivalente $F = \frac{n^* m S v^2}{3}$

Et donc une pression $P = \frac{n^* m v^2}{3}$. Avec l'hypothèse du GP on a alors : $\frac{n^* m v^2}{3} = \frac{nRT}{V}$. On pose $k_B = \frac{R}{N_a}$ on a alors $\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T$. On a donc, pour un GP monoatomique : $C_v = \frac{3}{2} nR$.

Pour un gaz diatomique cette capacité augmente car l'énergie fournie alimente des énergies de vibration et de rotation en plus de la translation (forme qui contribue à la température cinétique) : il faut donc plus d'énergie pour augmenter la température. On pourra noter que l'on travaillera avec des capacités constantes dans le domaine de températures envisagé.

Commenté [AM5]: Avec la fonction d'état du système, on peut obtenir l'expression de $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$. De même, nous avons les modèles pour calculer C_v

Commenté [AM6]: On peut dire également que l'énergie d'un système isolé se conserve. Ce postulat n'est pas indépendant, il se justifie par l'invariance des lois physiques dans le temps (Théorème d'Emmy Noether)

Commenté [A7]: (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.

2) 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.

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

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 $S_e = \sum_i \frac{Q_i}{T_{ext,i}}$.

3) Le second principe

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

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

Dans le cas d'un chemin réversible on a :
$$\begin{cases} dU = \delta W_{rev} + \delta Q_{rev} = -pdV + \delta Q_{rev} \\ dS = \delta S_{e,rev} + \delta S_{c,rev} = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \end{cases} \rightarrow dU = TdS - PdV$$

Avec $H = U + PV$ on a $dH = dU + pdV + Vdp = TdS + VdP$

On rappelle que U, H, S sont de fonctions d'état indépendantes du chemin suivi. Donc, bien que démontré dans le cas d'un chemin réversible, ces relations, appelée identités thermodynamiques, sont vraies pour tout chemin élémentaire. La variation d'entropie s'obtient facilement avec les identités

thermodynamiques :

$$\begin{cases} dU = TdS - PdV \rightarrow dS = \frac{dU}{T} + PdV \\ dH = TdS + VdP \rightarrow dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dP \end{cases}$$

Commenté [A8]: On peut différencier deux thermostats s'échangeant un transfert thermique par ce type de rapport

Commenté [AM9]: 1) Les identités thermodynamiques pourront être utiles pour justifier l'allure de certaines courbes dans des diagrammes thermodynamiques
 2) Les identités thermodynamiques sont valables dans toutes situations pour nos systèmes thermoélastiques dépourvus de réaction chimique
 3) Les identités thermodynamiques peuvent constituer des définitions de l'entropie : $(\frac{\partial S}{\partial U})_V = \frac{1}{T}$
 4) S a une interprétation : c'est la mesure du manque d'informations que l'on a du système. Très vulgairement, on dit que c'est une mesure du désordre du système. Cherchons à estimer le manque d'informations que l'on peut avoir d'un système :
 - Prenons un élève qui ne travaille que le mercredi. Si on l'interroge et qu'il nous dit qu'il travaille alors nous sommes mercredi. Notons Ω le nombre possible de situations équiprobables (ici $\Omega = 7$), la probabilité que l'on soit mercredi est $p_1 = \frac{1}{\Omega_1}$. Plus Ω_1 est grand et moins on a d'information sur le système. Notons S la fonction qui mesure ce manque d'information, on a donc typiquement $S \propto \frac{1}{p_1} \propto \Omega_1$
 - Si l'élève ne travaille que le mercredi ($\Omega_1 = 7$) et le matin ($\Omega_2 = 2$ si on coupe un jour en 2 parties) alors si on l'interroge et que l'on sait qu'il travaille alors on sait que l'on est le mercredi et le matin : les informations s'ajoutent alors que le nombre de possibilités se multiplie : $\Omega = \Omega_1 * \Omega_2$. Le manque d'information est donc bien décrit par $S = S(\Omega = \Omega_1 \Omega_2) = S(\Omega_1) + S(\Omega_2) \propto \ln(\Omega)$
 On obtient donc la formule de l'entropie :
 $S = k_B \ln(\Omega)$