

Expression différentielle des principes thermodynamiques

Extrait du programme

La partie 2 présente les principes de la thermodynamique sous forme différentielle. Pour une grandeur extensive A , on note a la grandeur massique associée et A_m la grandeur molaire associée.

Notions et contenus	Capacités exigibles
2. Expression différentielle des principes thermodynamiques.	
Échelle mésoscopique, transformation infinitésimale.	Découper un système en sous-systèmes élémentaires. Découper une transformation finie en une succession de transformations infinitésimales.
Premier principe pour un système fermé sous la forme $dU + dE_c = \delta W + \delta Q$. Deuxième principe pour un système fermé sous la forme $dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créée}}$ avec $\delta S_{\text{éch}} = \sum \delta Q_i / T_i$.	Appliquer les principes pour obtenir une équation différentielle relative au système considéré.
Identités thermodynamiques.	Définir la température et la pression thermodynamiques.
Relations massiques.	Écrire les principes dans le cas d'un système de masse unité.

Sommaire

1 Ecriture différentielle des principes

1.1 Retour sur la notion de travail

1.2 Premier principe

1.3 Deuxième principe

2 Etude des grandeurs énergétiques

2.1 Equation d'état d'un gaz parfait

2.2 Energie interne

2.3 Enthalpie

3 Identités thermodynamiques

3.1 Première identité thermodynamique

3.2 Deuxième identité thermodynamique

3.3 Transformation isentropique d'un gaz parfait

4 Relations massiques

5 Questions de cours

- 1) Donner l'expression des deux principes de la thermodynamique pour une transformation élémentaire. On définira toutes les notations utilisées.
- 2) Comment retrouver la variation d'énergie interne ou d'entropie entre deux états d'équilibres A et B ?
- 3) Quelles sont alors les expressions des deux principes au niveau macroscopique ? On définira toutes les notations utilisées.
- 4) Donner une expression du travail élémentaire des forces de pression.
- 5) Donner une expression de l'entropie élémentaire échangée entre le système et l'extérieur.
- 6) Donner l'équation d'état des gaz parfaits et définir tous les termes entrant dans sa composition.
- 7) Quelle est la définition de la capacité thermique à volume constant ? Idem pour la capacité thermique à pression constante.
- 8) Que peut-on dire de l'énergie interne d'un gaz parfait ? Sous quelle forme peut-on alors exprimer la variation élémentaire de son énergie interne ?
- 9) Définir la fonction d'état, enthalpie. On définira toutes les notations utilisées.
- 10) Que peut-on dire de l'enthalpie d'un gaz parfait ? Sous quelle forme peut-on alors exprimer la variation élémentaire de son enthalpie ?
- 11) Énoncer et redémontrer la relation de Mayer.
- 12) Que peut-on dire de l'énergie interne et de l'enthalpie d'une phase condensée ? Donner leur variation élémentaire.
- 13) Donner les deux identités thermodynamiques et les redémontrer.
- 14) Définir la pression et la température thermodynamiques.
- 15) Énoncer au moins une des lois de Laplace. Pour quel type de transformation peut-on les utiliser ? En redémontrer au moins une.

6 Exercices

6.1 Détente d'un gaz parfait

Un récipient, muni d'un piston mobile de masse négligeable pouvant se déplacer sans frottement, contient un gaz parfait occupant initialement un volume $V_1 = 10,0L$ à la température $T_1 = 373K$. Les parois du récipient ainsi que le piston sont calorifugés. La pression qui s'exerce sur ce piston vaut initialement $P_1 = 1,00 \cdot 10^6 Pa$. On donne $R = 8,31 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

- 1) Calculer la quantité de matière n de gaz contenu dans le récipient.
- 2) La contrainte qui maintient le piston en équilibre est supprimée, de sorte que la pression que s'exerce sur lui tombe brutalement à la valeur $P_2 = 1,00 \cdot 10^5 Pa$ correspondant à la pression atmosphérique du lieu. Le gaz évolue vers un nouvel état d'équilibre caractérisé par les valeurs respectives T_2 et V_2 de la température et du volume.

2.a) Calculer T_2 et V_2 pour une capacité thermique à volume constant $C_V = \frac{5}{2} nR$.

2.b) Calculer la variation d'entropie ΔS du gaz.

2.c) Calculer l'entropie créée S_c au cours de la transformation. Quelle est la cause de l'irréversibilité ?

6.2 Transformation cyclique

Une mole de gaz parfait monoatomique subit les transformations réversibles suivantes :

- transformation 1-2 : isochore de la pression P_0 à kP_0
- transformation 2-3 : dilatation isotherme de la pression kP_0 à P_0
- transformation 3-1 : isobare du volume kV_0 à V_0 .

Rappel : $C_V = \frac{3}{2}nR$ et $C_p = \frac{5}{2}nR$

- 1) Tracer le cycle décrit dans un diagramme (P,V). On expliquera en détail chacune des courbes tracées.
- 2) Quelle est, en fonction de k , P_0 et V_0 , la température de chacun des états 1, 2 et 3 ?
- 3) Donner la valeur du travail et du transfert thermique reçus par le fluide au cours de la transformation 1-2.
- 4) Faire de même pour 2-3 et 3-1.
- 5) En déduire le travail total et le transfert thermique total reçus par le gaz sur le cycle.
- 6) Quelle relation apparaît entre ces deux grandeurs ?
- 7) Que deviennent les résultats précédents si le cycle est décrit en sens inverse ?

6.3 Calorimétrie

On considère un vase parfaitement calorifugé qui contient une masse $m_1 = 100g$ d'un liquide de capacité thermique massique $c_1 = 3000J.kg^{-1}.K^{-1}$ à la température $T_1 = 30^\circ C$. On plonge rapidement un morceau de cuivre de masse $m_2 = 200g$ et de capacité thermique $c_2 = 400J.kg^{-1}.K^{-1}$, initialement à la température $T_2 = 70^\circ C$. Le récipient dont la capacité thermique est $C_s = 250J.K^{-1}$ y compris les accessoires (agitateur, thermomètre...) est soigneusement refermé.

- 1) Déterminer la température d'équilibre.
- 2) Calculer la variation globale d'entropie pour cette opération.

6.4 Transformation d'un gaz parfait

Un récipient de volume fixe $2V_0$, délimité par des parois calorifugées, est composé de deux compartiments séparés par une membrane glissant sans frotter. Cette membrane permet les échanges d'énergie thermique. Initialement, le compartiment de gauche contient un gaz parfait (rapport γ) à la pression P_0 et température T_1 . Celui de droite contient le même gaz parfait à la pression P_0 et la température T_2 . Les deux compartiments ont initialement le même volume V_0 . On attend très longtemps afin que le système atteigne un état d'équilibre.

- 1) Quelles sont les valeurs des températures finales en fonction de T_1 et T_2 ?
- 2) Retrouver alors les valeurs des pressions finales.