

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

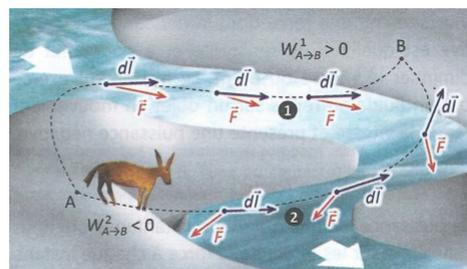
- 1 **Écriture différentielle des principes**
 - 1.1 Retour sur la notion de travail
 - 1.2 Premier principe
 - 1.3 Deuxième principe
- 2 **Étude des grandeurs énergétiques**
 - 2.1 Équation d'état d'un gaz parfait
 - 2.2 Énergie interne
 - 2.3 Enthalpie
- 3 **Identités thermodynamiques**
 - 3.1 Première identité thermodynamique
 - 3.2 Deuxième identité thermodynamique
 - 3.3 Transformation isentropique d'un gaz parfait
- 4 **Relations massiques**
- 5 **Questions de cours**
- 6 **Questions à choix multiples**
- 7 **Exercices type écrit (à faire en DM pour le 26/09/2018)**
 - 7.1 Stockage du CO_2 dans des aquifères salins
 - 7.2 Étude thermodynamique d'une mole d'eau
- 8 **Exercices type oral**
 - 8.1 Détente d'un gaz parfait
 - 8.2 Calorimétrie
 - 8.3 Oral CCP TSI 2013

5 Questions de cours

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

6 Questions à choix multiples

- 1) Un âne cherche à aller de A vers B, mais il doit se confronter à la force \vec{F} due au courant. Quelle(s) expression(s) du travail à fournir par l'âne est(sont) juste(s) ?



A	Sur le chemin 1 : $W_{A \rightarrow B}^1 > 0$	C	Sur le chemin 1 : $W_{A \rightarrow B}^1 < 0$
B	Sur le chemin 2 : $W_{A \rightarrow B}^2 > 0$	D	Sur le chemin 2 : $W_{A \rightarrow B}^2 < 0$

- 2) Pour les transformations suivantes, quelle(s) expression(s) du travail (ou travail élémentaire) sont juste(s) ?

A	Transformation monobare : $W_p = -P\Delta V$	C	Transformation monobare : $W_p = -P_{ext}\Delta V$
B	Transformation isochore : $W_p = 0$	D	Transformation isobare : $W_p = -P\Delta V$

- 3) En utilisant les notations du cours, quelle(s) expression(s) du premier principe de la thermodynamique pour un système fermé est(sont) juste(s) ?

A	$\Delta U + \Delta E_c = \delta W + \delta Q$	C	$\Delta U + \Delta E_c = \Delta W + \Delta Q$
B	$dU + dE_c = \delta W + \delta Q$	D	$\Delta U + \Delta E_c = W + Q$

- 4) Quelle(s) formule(s) est(sont) juste(s) ?

A	$\Delta U = \int_A^B dU$	C	$Q = \int_A^B \delta Q$
B	$W = \int_A^B dW$	D	$\Delta Q = \int_A^B \delta Q$

5) En utilisant les notations du cours, quelle(s) expression(s) du second principe de la thermodynamique pour un système fermé est(sont) juste(s) ?

A	$S = \delta S_{ech} + \delta S_{créé}$	C	$dS = \delta S_{ech} + \delta S_{créé}$
B	$\Delta S = S_{ech} + S_{créé}$	D	$\Delta S = \Delta S_{ech} + \Delta S_{créé}$

6) Quelle(s) formule(s) est(sont) juste(s) ?

A	$\Delta S = \int_A^B dS$	C	$S_{ech} = \int_A^B \delta S_{ech}$
B	$S = \int_A^B dS$	D	$\Delta S_{créé} = \int_A^B \delta S_{créé}$

7) En partant de la loi des gaz parfaits, dites quelle(s) expression(s) de différentielles est(sont) juste(s) ?

A	$dP = \left(\frac{dP}{dT}\right)_V dT + \left(\frac{dP}{dV}\right)_T dV$	C	$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$
B	$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$	D	$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dT$

8) Quelle(s) affirmation(s) est(ont) juste(s) ?

A	La capacité thermique à volume constant est définie par : $C_V = \frac{dU}{dT}$	C	Pour une phase condensée, on a : $dU = C_V dT$
B	Pour un gaz parfait, on peut toujours écrire : $\Delta U = C_V \Delta T$	D	La capacité thermique à volume constant est définie par : $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

9) Quelle(s) affirmation(s) est(ont) juste(s) ?

A	La capacité thermique à pression constante est définie par : $C_P = \frac{dH}{dT}$	C	Pour une phase condensée, on a : $dH \approx dU = C dT$
B	La capacité thermique à pression constante est définie par : $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$	D	La capacité thermique à pression constante est définie par : $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V$

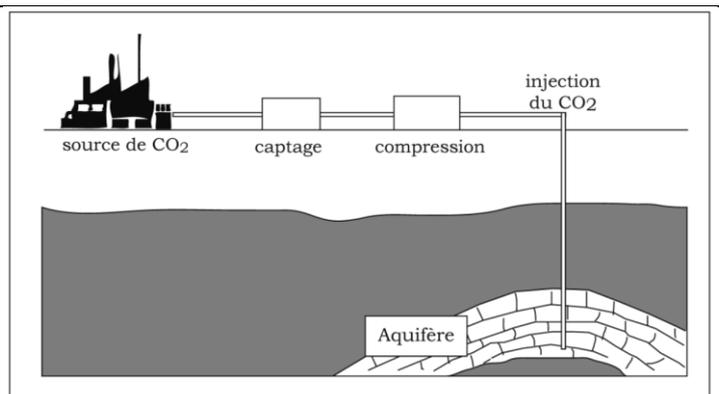
10) Quelle(s) expression(s) des identités thermodynamiques est(sont) juste(s) ?

A	$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$	C	$dU = TdS + PdV$
B	$dH = VdP - TdS$	D	$dH = TdS + VdP$

7 Exercices type écrit (à faire en DM pour le 26/09/2018)

7.1 Stockage du CO₂ dans des aquifères salins (niveau CCP)

Le CO₂ gazeux est capté à la sortie, par exemple, d'une usine. Il subit alors une série de compressions successives jusqu'à obtention d'un fluide. Ce dernier est ensuite injecté dans un aquifère salin dont la profondeur est nécessairement supérieure à 800 m. Dans de telles conditions de température et de pression le CO₂ est supercritique. Moins dense que la saumure de l'aquifère, il monte puis s'accumule sous un piège structural (une roche composée par exemple d'argile).



Document 5. Principe du stockage

On considère une quantité n_0 de CO₂ occupant un volume $V_0 = 10\text{m}^3$ à une température $T_0 = 298\text{K}$ et une pression $P_0 = 1\text{bar}$. Ce gaz, que l'on considérera comme parfait, est :

- 1- mis au contact d'un thermostat à la température $T_1 = 280\text{K}$ et à volume constant : transformation isochore
- 2- comprimé très lentement (tout en restant au contact du thermostat) de façon à réduire son volume à $V_1 = 2,5\text{m}^3$: transformation isotherme.

- 1) Représenter schématiquement sur un diagramme de Clapeyron ces deux transformations. On expliquera le tracé de chacune des courbes.
- 2) Pour la première transformation, donner l'expression du travail et du transfert thermique reçu par le gaz.
- 3) Pour la première transformation, donner l'expression de l'entropie échangée par le gaz.
- 4) Donner l'expression de l'entropie créée lors de la première transformation. Commenter brièvement les signes des valeurs d'entropies trouvées.
- 5) Pour la deuxième transformation, donner l'expression du travail et du transfert thermique reçus par le gaz.
- 6) Pour la deuxième transformation, donner l'expression l'entropie échangée par le gaz.
- 7) Donner l'expression de l'entropie créée lors de la deuxième transformation. Commenter brièvement.

7.2 Etude thermodynamique d'une mole d'eau (d'après Centrale 2003)

Notations : les variables directement mesurables sont la pression, le volume et la température.

On considère une transformation élémentaire réversible d'un système. On admettra que les deux premiers principes de la thermodynamique s'expriment alors en écrivant que les variations dU et dS des fonctions d'état — énergie interne U et entropie S — sont des différentielles totales.

La différentielle totale d'une fonction dépendant des deux variables indépendantes x et y, soit $A = A(x, y)$, s'écrira

sous la forme : $dA = Bdx + Cdy$, où : $B = \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_y$ et $C = \left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x$.

- 1) Montrer que l'énergie interne U d'un corps pur peut être considérée comme fonction des deux variables, S et V, soit $U = U(S, V)$.
- 2) Exprimer la température T et la pression P en fonction de dérivées partielles de U clairement établies.
- 3) La « fonction enthalpie » joue le rôle d'une fonction thermodynamique adaptée à un couple de variables que l'on précisera. Exprimer T et V en fonction de dérivées partielles de H.
- 4) Exprimer la différentielle de l'entropie S fonction de l'enthalpie H et la pression P. Pour un gaz parfait, que vaut alors $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$?

5) A partir de la loi des gaz parfaits, trouver la valeur de $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$. Établir en particulier la relation : $-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

. On supposera que l'on peut généraliser cette relation aux phases condensées.

On comprime réversiblement une mole d'eau depuis une pression de 1 bar jusqu'à la pression de 100 bar. Pendant cette compression la température T demeure constante et égale à 323K. À cette température le coefficient de

dilatation est de : $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 4,7 \cdot 10^{-4} K^{-1}$ et le volume massique : $v = 1,012 \cdot 10^{-3} m^3 \cdot kg^{-1}$.

On admettra que la variation de volume est négligeable pendant la compression.

6) Exprimer $\frac{dH}{dP}$ en fonction de V , T , et $\frac{dS}{dP}$.

7) Justifier l'égalité $\frac{dS}{dP} = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$. Exprimer cette grandeur en fonction de α et de V .

8) En déduire la variation ΔH d'enthalpie lors de la compression, en fonction de V , α , T et ΔP .

9) Application numérique. Calculer ΔH pour une mole d'eau. On prendra comme masse molaire de l'eau $M = 18 \cdot 10^{-3} kg \cdot mol^{-1}$.

10) En déduire ΔU , littéralement et numériquement.

11) Exprimer ΔS en fonction de α , V et ΔP .

Application numérique : calculer ΔS pour la compression envisagée. Conclusion.

8 Exercices type oral

8.1 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 ?

8.2 Calorimétrie

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

8.3 Oral CCP TSI 2013

Un récipient de volume total fixe $2V_0$ ($V_0 = 10L$) est divisé en deux compartiments par une membrane mobile (de surface S) sans frottement. Les parois des deux compartiments et la membrane empêchent les transferts thermiques. Initialement, l'air (gaz parfait de rapport $\gamma = 1,4$) contenu dans chacun des deux compartiments est à la température $T_0 = 300 K$ et à la pression $P_0 = 10^5 Pa$.

A l'intérieur du compartiment de gauche se trouve une résistance $R' = 10 \Omega$. Cette résistance est parcourue par un courant continu $I = 1 A$. On arrête le courant après une durée τ , dès que la pression dans le compartiment de gauche vaut $P_1 = 2 P_0$. Les transformations sont supposées être lentes. La capacité thermique de la résistance est supposée très faible.

1) Quelle est la pression finale P_2 dans le compartiment de droite ?

2) Dans quel compartiment la variation de volume sera-t-elle la plus faible et la transformation quasi adiabatique réversible ?

3) Quels sont les températures T_2 et le volume V_2 dans le compartiment de droite à la fin de l'expérience ?

4) En déduire les températures T_1 et volume V_1 du compartiment de gauche en fin d'expérience.

5) Quel travail des forces de pression W_2 a été reçu par le compartiment de droite en fonction de γ , P_0 , P_2 , V_0 et V_2 ? ET celui W_1 reçu par le compartiment de gauche ?

6) Quelle est la durée τ de chauffage en fonction de P_0 , V_0 , γ , R' et I ?

7) En déduire les variations d'entropie dans les deux compartiments.