

# 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
<b>2. Expression différentielle des principes thermodynamiques.</b>	
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**
- 6 Questions à choix multiples**
- 7 Exercices type écrit (à faire en DM pour le 22/09/2020)**
  - 7.1 Capacité thermique de l'eau
  - 7.2 Stockage du CO<sub>2</sub> dans des aquifères salins
- 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.
- 2) Donner une expression du travail élémentaire des forces de pression.
- 3) Donner une expression de l'entropie élémentaire échangée entre le système et l'extérieur.
- 4) Quelle est la définition de la capacité thermique à volume constant ? Idem pour la capacité thermique à pression constante.
- 5) 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.
- 6) 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.
- 7) Énoncer et redémontrer la relation de Mayer.
- 8) Donner les deux identités thermodynamiques et les redémontrer. Définir la pression et la température thermodynamiques.
- 9) 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

En ligne sur la plateforme Moodle accessible via Atrium : section « Thermo / Expression différentielle... / Test sur les démonstrations ou Qui veut gagner des millions ».

## 7 Exercices type écrit (à faire en DM pour le 22/09/2020)

### 7.1 Capacité thermique de l'eau

Si la terre est habitable, c'est un peu à l'océan que nous le devons. En effet, par la redistribution de la chaleur vers les pôles qu'il effectue (il participe à ce transport à parité avec l'atmosphère) l'océan contribue à maintenir la température des zones équatoriales plus basses et celle des hautes latitudes plus hautes qu'elles ne le seraient en l'absence de ce transport de chaleur.

La capacité calorifique\* de l'eau ( $\approx 4000 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , environ 4 fois celle de l'air) fait que l'océan est le régulateur thermique de l'atmosphère : une couche de 2,5m de la surface océanique peut stocker autant de chaleur que la totalité de l'atmosphère\*\*. [...]

Ainsi 2,5m d'eau ont la même capacité calorifique par unité de surface que toute l'épaisseur de l'atmosphère.

En d'autres termes, la chaleur nécessaire pour augmenter de 1K toute l'atmosphère est identique à celle nécessaire pour augmenter de 1K, 2,5m d'océan.

\* = capacité thermique, on notera  $c = 4 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

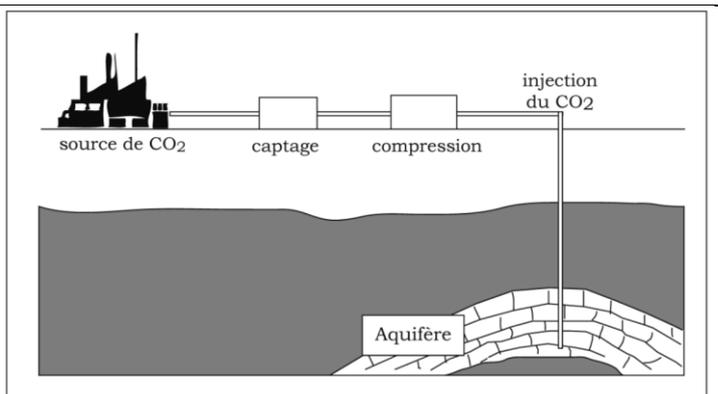
\*\* = atmosphère limitée à la troposphère

Document 2. Océanographie physique, Nathalie Daniault, Ecole Navale, UBO, 02/2005

- 1) Enoncer le premier principe de la thermodynamique pour une transformation élémentaire. On précisera tous les termes entrant dans sa composition, ainsi que leurs unités.
- 2) Définir la notion d'enthalpie. Donner son unité.
- 3) Montrer que pour une transformation monobare et réversible, la variation élémentaire d'enthalpie est égale au transfert thermique élémentaire du système avec l'extérieur.
- 4) Définir la notion de capacité thermique à pression constante. Que peut-on dire dans le cas d'un fluide incompressible et indilatable ? On exprimera en particulier la variation élémentaire d'enthalpie en fonction de la capacité thermique.
- 5) Relier pour une transformation monobare et réversible, le transfert thermique élémentaire à la capacité thermique.
- 6) En utilisant les données de l'annexe 1, expliquer la phrase du document 2 : « une couche de 2,5m de la surface océanique peut stocker autant de chaleur que la totalité de l'atmosphère ».

## 7.2 Stockage du CO<sub>2</sub> dans des aquifères salins

Le CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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.

- 21)** Représenter schématiquement sur un diagramme de Clapeyron ces deux transformations. On expliquera le tracé de chacune des courbes.
- 22)** Pour la première transformation, donner l'expression du travail et du transfert thermique reçu par le gaz.
- 23)** Pour la première transformation, donner l'expression de l'entropie échangée par le gaz.
- 24)** Donner l'expression de l'entropie créée lors de la première transformation. Commenter brièvement les signes des valeurs d'entropies trouvées.
- 25)** Pour la deuxième transformation, donner l'expression du travail et du transfert thermique reçus par le gaz.
- 26)** Pour la deuxième transformation, donner l'expression l'entropie échangée par le gaz.
- 27)** Donner l'expression de l'entropie créée lors de la deuxième transformation. Commenter brièvement.

## 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  $R = 8,31J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ .

- 1) Que peut-on dire de la quantité de matière  $n$  de gaz contenu dans le récipient ? La relier à  $P_1$ ,  $T_1$  et  $V_1$ .
- 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) Exprimer et calculer  $T_2$  et  $V_2$  pour une capacité thermique à volume constant  $C_V = \frac{5}{2}nR$ .
  - 2.b) Exprimer et calculer la variation d'entropie  $\Delta S$  du gaz.
  - 2.c) Exprimer et 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  $c_1 = 3000J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$  à la température  $T_1 = 30^\circ C$ . On plonge rapidement un morceau de cuivre de masse  $m_2 = 200g$  et de capacité thermique  $c_2 = 400J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ , initialement à la température  $T_2 = 70^\circ C$ . Le récipient dont la capacité thermique est  $C_s = 250J \cdot K^{-1}$  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  $\tau$ , 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  $\gamma$ ,  $P_0$ ,  $P_2$ ,  $V_0$  et  $V_2$  ? ET celui  $W_1$  reçu par le compartiment de gauche ?
- 6) Quelle est la durée  $\tau$  de chauffage en fonction de  $P_0$ ,  $V_0$ ,  $\gamma$ ,  $R'$  et  $I$  ?
- 7) En déduire les variations d'entropie dans les deux compartiments.