

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 DIFFERENTIELLE DES PRINCIPES	2
1.1	RETOUR SUR LA NOTION DE TRAVAIL.....	2
1.2	PREMIER PRINCIPE	2
1.3	DEUXIEME PRINCIPE	2
2	ETUDE DES GRANDEURS ENERGETIQUES	2
2.1	EQUATION D'ETAT D'UN GAZ PARFAIT	2
2.2	ENERGIE INTERNE	2
2.3	ENTHALPIE	2
3	IDENTITES THERMODYNAMIQUES	2
3.1	PREMIERE IDENTITE THERMODYNAMIQUE.....	2
3.2	DEUXIEME IDENTITE THERMODYNAMIQUE	2
3.3	TRANSFORMATION ISENTROPIQUE D'UN GAZ PARFAIT	2
4	RELATIONS MASSIQUES	2
5	QUESTIONS DE COURS	3
6	QUESTIONS A CHOIX MULTIPLES.....	3
7	EXERCICES TYPE ORAL	4
7.1	DETENTE D'UN GAZ PARFAIT	4
7.2	CALORIMETRIE.....	4
7.3	ORAL CCP TSI 2013	4
8	EXERCICES TYPE ECRIT (A FAIRE EN DM POUR LE 13/09/2021).....	5
8.1	CCP TSI 2006 – PREMIERE PARTIE (BILAN DU CHAPITRE EN COURS).....	5
8.2	CCP TSI 2006 – DEUXIEME PARTIE (POUR PREPARER LE PROCHAIN COURS).....	7

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) Donner les deux identités thermodynamiques et les redémontrer. Définir la pression et la température thermodynamiques.
- 8) 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 oral

7.1 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 ΔS du gaz.
 - 2.c) Exprimer et calculer l'entropie créée S_c au cours de la transformation. Quelle est la cause de l'irréversibilité ?

7.2 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.

7.3 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.

8 Exercices type écrit (à faire en DM pour le 13/09/2021)

8.1 CCP TSI 2006 – Première partie (Bilan du chapitre en cours)

On étudie différentes transformations de n moles d'un gaz parfait.

On notera P la pression du gaz, V son volume, T sa température, m sa masse et M sa masse molaire.

On notera R la constante des gaz parfaits.

Soit c_V la capacité calorifique massique à volume constant du gaz.

Soit c_P la capacité calorifique massique à pression constante du gaz.

Soit γ le rapport des capacités calorifiques molaires à pression constante et à volume constant : $\gamma = \frac{c_P}{c_V}$

8.1.1 Préliminaires

1) Donner l'équation d'état du gaz parfait. Préciser, pour chacune des grandeurs utilisées dans cette équation, l'unité qui lui correspond dans le système international.

2) Donner la relation de Mayer qui relie les capacités calorifiques massiques c_V et c_P , la constante des gaz parfaits R et la masse molaire M .

Déduire de la relation de Mayer et de la définition du coefficient γ la relation entre c_V , R , M et γ , d'une part, et entre c_P , R , M et γ , d'autre part.

3) Rappeler l'expression différentielle de la variation d'énergie interne dU d'un gaz parfait au cours d'une transformation quelconque en fonction de la température T .

Rappeler l'expression différentielle de la variation d'entropie dS de n moles d'un gaz parfait au cours d'une transformation quelconque en fonction de la température T , du volume V , de n , R et γ .

Que devient cette expression si l'on utilise les variables T et P ?

8.1.2 Détente isotherme

On enferme le gaz dans une enceinte permettant les échanges thermiques dont une paroi horizontale (piston), de masse négligeable, est mobile verticalement sans frottement.

La température T_1 du milieu extérieur est constante. L'extérieur se comporte comme un thermostat.

A l'état initial le gaz est caractérisé par une pression P_1 , un volume V_1 et une température T_1 et la paroi est bloquée.

On débloque la paroi et on la déplace de manière quasi-statique jusqu'à une position, telle que le volume V'_1 offert au gaz soit $V'_1 = 2V_1$, et on la bloque à nouveau.

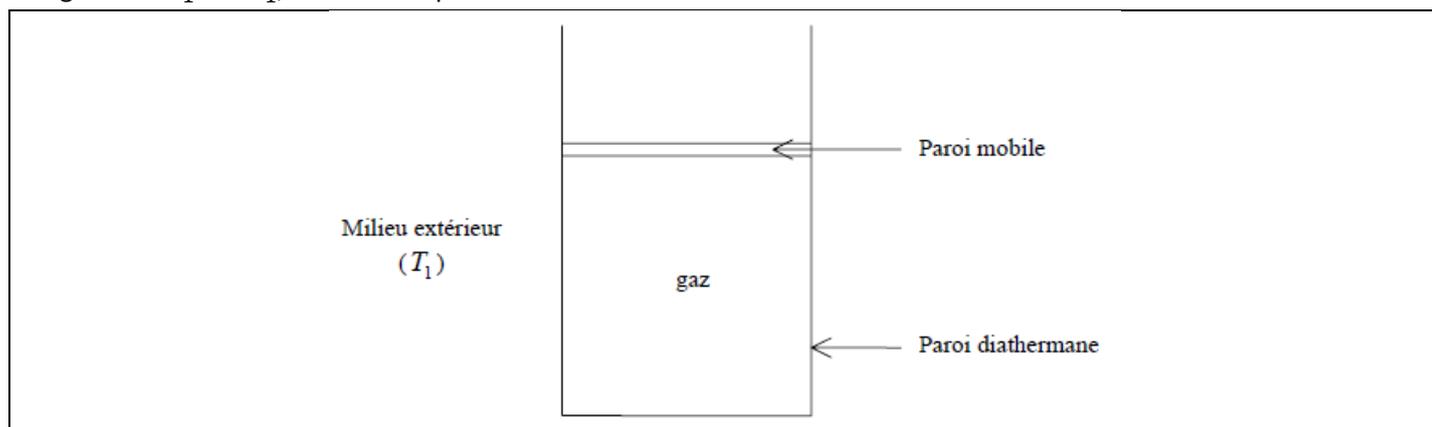


Figure 1 : Détente isotherme

4) Déterminer la pression P'_1 du gaz dans l'état final en fonction de V'_1 .

5) Déterminer l'expression du travail élémentaire δW_1 , puis le travail total W_1 mis en jeu par le gaz au cours de cette transformation en fonction de n , R et T_1 .

6) Calculer la variation d'énergie interne ΔU_1 du gaz au cours de cette transformation. En déduire le transfert thermique Q_1 reçu par le gaz en fonction de n , R et T_1 .

7) Déduire de la question précédente l'expression $S_{1,ech}$ de la variation d'entropie d'échange en fonction de n et R . Quelle est l'expression de la variation d'entropie ΔS_1 au cours de cette transformation ?

En déduire la variation d'entropie créée $S_{1,créé}$ au cours de cette transformation. Commenter.

8.1.3 Détente de Joule Gay-Lussac

On considère un cylindre indéformable à parois calorifugées divisé intérieurement en deux compartiments de volumes identiques par une paroi de volume négligeable. Les n moles de gaz parfait se trouvent dans le compartiment 1, le compartiment 2 étant vide.

A l'état initial, le gaz est caractérisé par une pression P_2 , une température T_2 et occupe un volume V_2 .

On ôte alors la séparation et le gaz parfait occupe la totalité du cylindre. L'enlèvement de la séparation se fait sans travail.

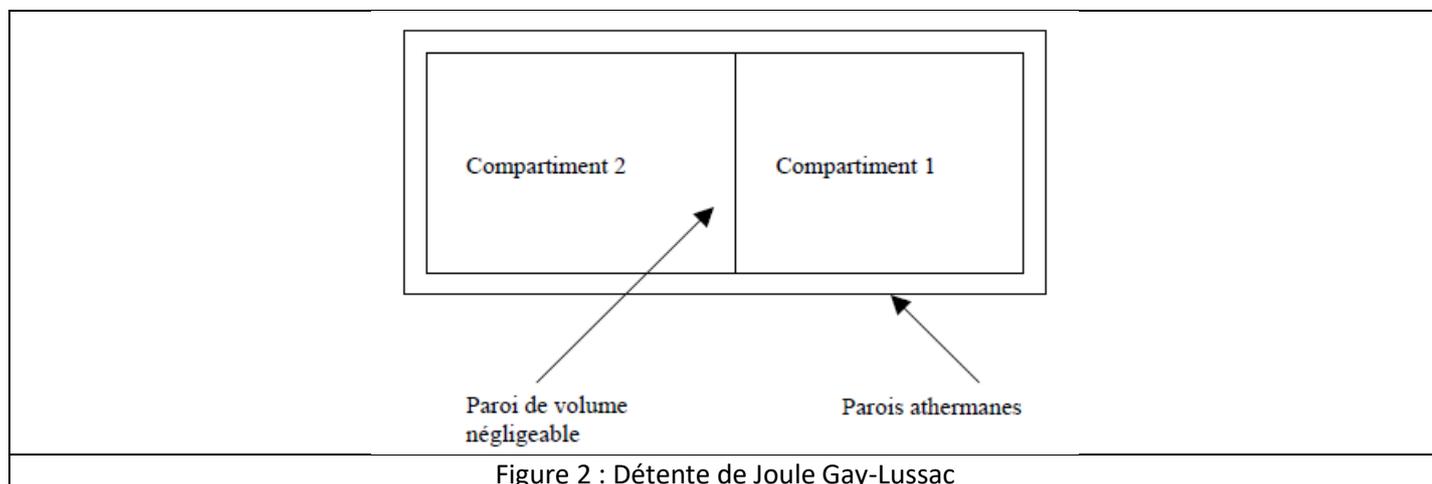


Figure 2 : Détente de Joule Gay-Lussac

8) En appliquant le premier principe de la thermodynamique, déterminer la variation d'énergie interne ΔU_2 du gaz au cours de cette transformation. En déduire la température T'_2 puis la pression P'_2 dans l'état final d'équilibre.

9) Déterminer la variation d'entropie ΔS_2 pour cette transformation.

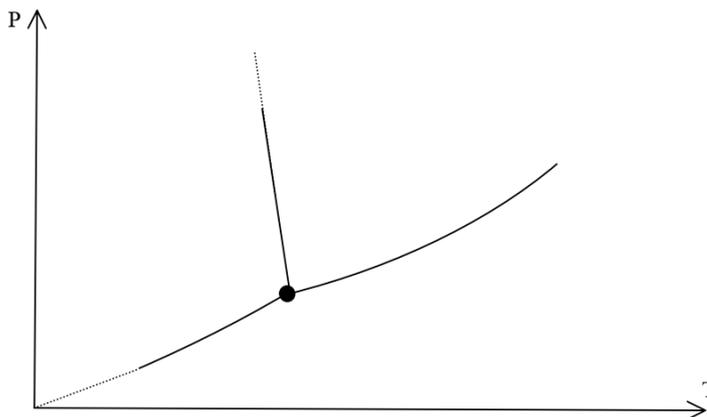
Que vaut la variation d'entropie d'échange $S_{2,ech}$ pour cette transformation ?

En déduire l'expression $S_{2,créé}$ de la variation d'entropie créée au cours de cette transformation.

10) Comparer la variation d'entropie ΔS_2 au cours de cette transformation à la variation d'entropie ΔS_1 de la détente isotherme (question 7). Commenter.

8.2 CCP TSI 2006 – Deuxième partie (Pour préparer le prochain cours)

3/ Préliminaires



Le diagramme simplifié des phases de l'eau est représenté en coordonnées P et T sur le schéma ci-dessus.

3.1/ Reproduire sommairement le diagramme ci-dessus. Compléter ce diagramme en précisant les domaines d'existence des différentes phases. Placer les points caractéristiques sur le diagramme et indiquer brièvement ce qu'ils représentent.

3.2/ Définir la pression de vapeur saturante. De quel(s) paramètre(s) dépend cette grandeur ?

3.3/ On souhaite faire passer à température constante un corps pur de l'état vapeur à l'état liquide. Quel est le nom donné à cette transformation ?

Représenter dans un diagramme en coordonnées P et V la transformation correspondante. On fera apparaître et on nommera sur le diagramme la courbe de rosée et la courbe d'ébullition. Préciser sur le diagramme les trois domaines qui interviennent et expliquer les trois parties de la courbe tracée.

4/ Etude de changements de phases de l'eau

On considère une enceinte cylindrique et diathermane de volume initial V . Le volume de cette enceinte peut être modifié en déplaçant sans frottement un piston.

L'ensemble est maintenu dans l'atmosphère à la température $T = 373$ K.

La vapeur d'eau sèche et saturante sera considérée comme un gaz parfait.

On considère que le volume occupé par la phase liquide est négligeable devant le volume occupé par la phase vapeur. Par conséquent, le volume occupé par la phase vapeur est égal à la totalité du volume de l'enceinte.

Soit P_s la pression de vapeur saturante de l'eau à la température $T = 373$ K : $P_s = 1$ bar.

Soit M_{eau} la masse molaire de l'eau.

4.1/ Le cylindre est initialement vide. Le piston étant bloqué, on introduit dans le cylindre une masse m d'eau.

Déterminer la masse maximale m_{max} d'eau que l'on peut introduire dans le cylindre pour que l'eau soit entièrement sous forme de vapeur. On exprimera m_{max} en fonction de R , T , V , P_s et M_{eau} .

4.2/ On considère que la masse m d'eau introduite dans le cylindre est inférieure à m_{max} ($m < m_{max}$).

Sous quel état se trouve l'eau introduite ?

On modifie le volume du cylindre en déplaçant le piston.

Faut-il augmenter ou diminuer le volume V du cylindre pour que l'eau puisse être simultanément sous forme liquide et vapeur ?

Déterminer le volume V_{lim} à partir duquel l'eau contenue dans le cylindre se trouve simultanément sous forme liquide et vapeur. On exprimera V_{lim} en fonction de R , T , m , P_s et M_{eau} .

4.3/ On a introduit dans le cylindre de volume V une masse m d'eau telle que l'on a simultanément de l'eau sous forme liquide et sous forme vapeur.

Déterminer en fonction de P_s , V , m , R , T et M_{eau} la fraction massique x_{vap} de l'eau à l'état vapeur (x_{vap} est définie comme le rapport de la masse d'eau à l'état vapeur sur la masse totale d'eau présente dans le cylindre).