UE22 – Thermodynamique

Vincent Le Chenadec

2020 – 2021 (2S)

Description des systèmes thermodynamiques (suite)

Le gaz parfait

Le premier principe de la thermodynamique

Description des systèmes thermodynamiques (suite)

Diagrammes en thermodynamique

Nom du diagramme	Abscisse	Ordonnée
de Clapeyron	Volume	Pression
d'Amagat	Pression	Pression $\times$ Volume
entropique	Entropie	Température
de Mollier	Entropie	Enthalpie
polytropique	Entropie	log (Température)
des frigoristes	Enthalpie	log (Pression)

Deux formes de transfert d'énergie

Les échanges d'énergie entre un système et le milieu extérieur peuvent être de deux natures différentes.

On parlera de

- *travail* si l'échange a une origine *macroscopique*
- *chaleur* si son origine est *microscopique*

Travail

Par convention, le travail W sera compté *positivement* s'il est *reçu* par le système, et *négativement* s'il est *cédé*.

Pour un travail infinitésimal, on emploiera la notation

$$\delta W$$

et non $\mathrm{d}W$ car ce n'est pas la différence entre deux valeurs voisines d'une variable d'état.

Il n'existe pas de variable “travail” associée à un état donné d'un système.

Le travail désigne simplement le transfert d'énergie entre le système et le milieu extérieur.

Il existe sous différentes formes :

1. Hydrostatique
2. Fil tendu
3. Fil tordu
4. Pile
5. Système chimique
6. Milieu diélectrique
7. Milieu magnétique
8. ...

Le travail des forces extérieures de pression en particulier s'exprime

$$\delta W = -p_{\mathrm{ext}} \mathrm{d}V.$$

Pour les transformations *réversible* ou *quasi statique*, la pression interne p du système est infiniment proche de la pression externe p_{ext} et on emploiera donc la pression interne pour le calcul de δW.

Dans le cas des transformations réversible ou quasi statique, le travail peut être relié aux aires définies dans le diagramme de Clapeyron.

Dans le cas d'une transformation cyclique, le travail reçu sera égal à l'aire du cycle, comptée positivement si le cycle y est décrit dans le sens trigonométrique (cycle *récepteur*), négativement sinon (cycle *moteur*).

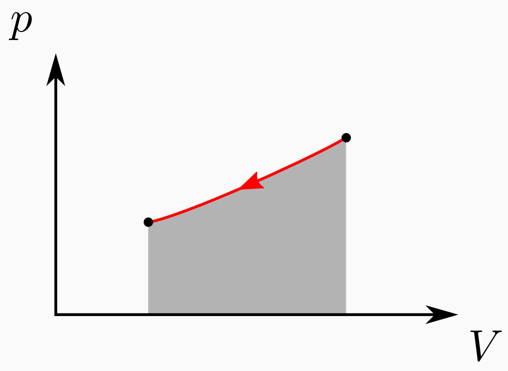


Figure 1: Transformation ouverte

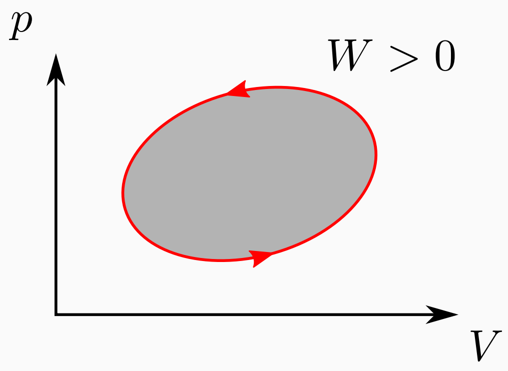


Figure 2: Cycle récepteur

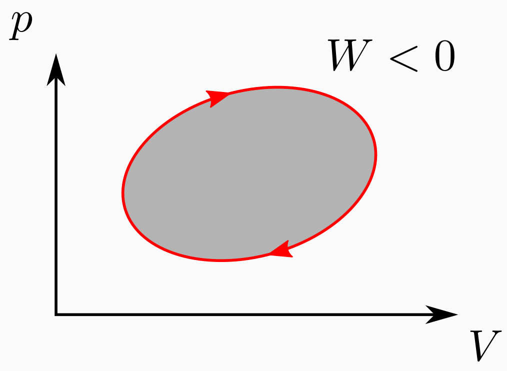


Figure 3: Cycle moteur

Chaleur

La chaleur ne doit pas être confondue avec la température

À l'équilibre thermique, les températures de toutes les substances sont égales.

Cette notion semble en contradiction avec l'expérience quotidienne du toucher, qui perçoit un bloc de métal plus froid qu'un morceau de bois.

On notera la chaleur échangée

$$Q,$$

$$\boxed{Q = \int \delta Q}$$

comptée positivement lorsqu'elle est reçue par le système, et négativement lorsqu'elle est cédée.

Pour une transformation infinitésimale, on la notera

$$\delta Q.$$

Le gaz parfait

Énergie interne

Gaz parfait monoatomique

Pour un gaz parfait *monoatomique*, la seule forme d'énergie disponible est l'énergie cinétique de translation des molécules.

$N = n \mathcal{N}_A$

On obtient donc

$$U_{\text{mono}} = \frac{3}{2} N k_{\mathrm{B}} T \, .$$

$= nR$

$$\boxed{C_V = \frac{3}{2} R}$$

monoatomique

$$\boxed{\gamma = 5/3}$$

$(R = \mathcal{N}_A k_B)$

Constante des gaz parfait

Nombre d'Avogadro

Constante de Boltzmann

Gaz parfait diatomique

Ici, il faut également prendre en compte le mouvement des atomes dans le référentiel du centre de masse (rotation et de vibration).

La *mécanique quantique* et le *théorême d'équipartition de l'énergie* permettent de montrer que

1. À faible température (translation),

   $\boxed{\gamma = 5/3}$ $$U_{\text{dia}} = \frac{3}{2} N k_{\mathrm{B}} T$$ $C_v = \frac{3}{2} R$

2. À température modérée (translation + rotation),

   $\boxed{\gamma = 7/5}$ $$U_{\text{dia}} = \frac{5}{2} N k_{\mathrm{B}} T$$ $C_v = \frac{5}{2} R$

3. À haute température (translation + rotation + vibration),

   $\boxed{\gamma = 9/7}$ $$U_{\text{dia}} = \frac{7}{2} N k_{\mathrm{B}} T$$ $C_v = \frac{7}{2} R$

On notera qu'aux alentours des conditions normales

- $T_0 = 272,15\ \mathrm{K}$
- $p_0 = 101325\ \mathrm{Pa}$

la plupart des gaz diatomiques usuels n'ont pas d'état de vibration et donc

$$U_{\mathrm{dia}} = \frac{5}{2} N k_{\mathrm{B}} T.$$

Capacité thermique

On définit la *capacité thermique* (ou *calorifique*) *à volume constant*

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V .$$

Cette grandeur s'exprime en $\mathrm{J \cdot K^{-1}}$ et on lui associe deux *grandeurs intensives* :

1. La *capacité thermique* (ou *calorifique*) *molaire à volume constant* $\overline{c_V}$, exprimée en $\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$ et telle que

$$C_V = C_V = n\cancel{c_V}. = n\overline{C}_V \qquad (\overline{c}_V)$$

2. La *capacité thermique* (ou *calorifique*) *massique à volume constant* $c_V^{\cancel{(m)}}$, exprimée en $\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}}$ et telle que

$$C_V = C_V = \cancel{mc_V^{(m)}}. = m\, c_V$$

Première loi de Joule

On dira d'un gaz qu'il suit la *première loi de Joule* si son énergie interne *ne dépend que de sa température*.

On a vu en particulier qu'un gaz parfait suit cette loi.

Pour un gaz parfait, l'expression différentielle de la première loi de Joule sera donc

$$\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T = n c_V \mathrm{d}T = m c_V^{(m)} \mathrm{d}T.$$

Cette relation est évidemment indépendante de la transformation que subit le gaz, et n'est donc pas réservée aux transformations isochores.

2ème loi : $dH = C_p dT = n\overline{c_v} dT = m c_v \; dT$

Le premier principe de la thermodynamique

Énergie interne

L'énergie totale d'un système se décompose de la manière suivante

$$E = E_c^{\mathrm{macro}} + E_p^{\mathrm{ext}} + U$$

1. E_c^{macro} l'*énergie cinétique macroscopique* (translation et/ou rotation)
2. E_p^{ext} l'*énergie potentielle associée à des forces extérieures au système* (pesanteur, par exemple)
3. U l'*énergie interne*

DEUX

L'énergie interne U à son tour peut se décomposer en ~~*trois*~~ *termes distincts* :

$$U = E_c^{\mathrm{micro}} + E_p^{\mathrm{int}}$$

1. E_c^{micro} : *énergie cinétique microscopique*, c'est à dire la *différence entre l'énergie cinétique totale et l'énergie cinétique macroscopique*
2. E_p^{int} : *énergie potentielle associée aux forces internes au système*

Énoncé

On suppose tout d'abord que l'énergie apportée au système contribue à ne faire varier que l'énergie interne.

On définit

1. W et Q sont respectivement le *travail et la chaleur reçus* par le système,
2. U_i et U_f l'énergie interne du système aux états initial et final,

Premier principe

$\Delta_{i \to f} U$

$$\Delta U = U_f - U_i = W + Q$$

Pour une transformation infinitésimale, on écrira

$$\mathrm{d}U = \delta W + \delta Q.$$

Échange d’énergie

Pour un système fermé, le *travail* des forces macroscopiques qui s’exercent sur la surface délimitant le système traduit un échange d’énergie qui s’exprime en fonction des variables d’état (p et V pour un fluide).

La *chaleur* est l’échange d’énergie qu’il faut ajouter au travail reçu pour obtenir l’échange total d’énergie. Une des variables d’état nécessaires pour exprimer la chaleur est la *température* T.

Le **second principe** introduira l’entropie S comme étant la deuxième variable nécessaire pour caractériser le transfert thermique.

Remarque : même s’ils s’expriment en Joules, le travail et la chaleur *ne sont pas des énergies*, mais des **transferts d’énergie**.

Enthalpie

Au cours d'une transformation *monobare*, la pression externe p_{ext} est constante.

L'échange de travail s'exprime alors sous la forme

$$W = -p_{\mathrm{ext}}\Delta V.$$

Or d'après le premier principe

$$\Delta U = W + Q = -p_{\mathrm{ext}}\Delta V + Q.$$

p_{ext} $(p_i = p_f = p = p_{\mathrm{ext}})$ étant constant on en déduit

$$Q = \Delta\left(U + pV\right).$$

Le transfert thermique Q apparaît donc comme la variation au cours d'une transformation monobare d'une nouvelle fonction H, appelée *enthalpie*, définie par :

$$H = U + pV.$$

L'enthalpie, comme U et pV, est une fonction d'état à caractère extensif dont l'unité est le Joule.

Pour une transformation infinitésimale, on écrira :

$$\mathrm{d}H = C_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

en posant

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p.$$

Capacité thermique à pression constante

On a ainsi défini la *capacité thermique à pression constante* C_p du système (évidemment extensive), exprimée en $\mathrm{J \cdot K^{-1}}$.

Comme pour C_V on aura

1. La *capacité thermique* (ou *calorifique*) *molaire à pression constant* $\overline{c_p}$, exprimée en $\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$ et telle que

$$C_p = n\overline{c_p}$$

2. La *capacité thermique* (ou *calorifique*) *massique à pression constant* c_p, exprimée en $\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}}$ et telle que

$$C_p = mc_p \, .$$

Enfin si la transformation est *quasi statique*, la pression interne p est définie à tout instant et égale à la pression externe p_{ext}.

On a alors dans ce cas

$$\mathrm{d}H = \delta Q + V\mathrm{d}p + \cancel{\delta W'}$$

~~où $\delta W'$ représente le travail des forces autres que celles de pression.~~

Si de plus la transformation est isobare ~~avec également $\delta W' = 0$~~, on aura

$$\mathrm{d}H = \delta Q.$$

Cette relation souligne l'importance de la fonction enthalpie H car dans la pratique, de très nombreuses transformation ont lieu à pression extérieure constante (en chimie par exemple).

Deuxième loi de Joule

Un gaz suit la deuxième loi de Joule si son *enthalpie ne dépend que de sa température*.

C'est évidemment le cas d'un gaz parfait (qui suit la première loi de Joule, et pour lequel $pV = nRT$).

Pour un gaz parfait, la deuxième loi de Joule s'exprime sous la forme différentielle suivante

$$\mathrm{d}H = C_p \mathrm{d}T = n\overline{c_p} \mathrm{d}T = mc_p \mathrm{d}T.$$

Ex6 du TD 4 du semestre 1 : détente polytropique d'un gaz parfait : PV^k = constante

→ $k = 0$: $P \times V^0 = P$ = constante **ISOBARE**

→ $k = 1$: $P \times V = nRT \Rightarrow T$ = constante **ISOTHERME**

→ $k = \gamma$: PV^γ = constante ⇒ **ADIABATIQUE RÉVERSIBLE**

→ $k \to \infty$ $P^{1/k} V = P^0 \times V \Rightarrow V$ = constante

ISOCHORE

Principales transformations des gaz parfaits

Toutes les transformations étudiées ci-après sont quasi statiques et s'appliquent à un gaz parfait.

Transformation isochore

Pour une transformation isochore volume V_0 constant, on a, en supposant C_V indépendant de la température :

$$W = 0$$

et

(1e principe) (1ère loi de Joule)

$$Q = \Delta U = C_V \left(T_f - T_i \right)$$

avec

$$\frac{p_i}{T_i} = \frac{p_f}{T_f}. \qquad (PV = nRT)$$

Transformation isobare

Pour une transformation isobare à la pression p_0 constante, on a, en supposant C_p indépendant de la température :

$$W = p_0 \left(V_i - V_f \right)$$

et

(2ème loi de Joule)

$$Q = \Delta H = C_p \left(T_f - T_i \right)$$

avec

$$\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f}. \qquad \text{(G.P.)}$$

Transformation isotherme

Pour la transformation isotherme d'un gaz parfait à la température T_0 constante, on a $\Delta U = \Delta H = 0$ d'où $W = -Q$.

Le travail à fournir lors d'une compression quasi statique isotherme sera

$$W = nRT \overset{\ln}{\cancel{\log}} \left(\frac{V_i}{V_f} \right) = -Q$$

avec

$$p_i V_i = p_f V_f \, .$$

Transformation adiabatique

On suppose toujours une transformation quasi statique (pour pouvoir écrire $\delta W = -p\mathrm{d}V$) et s'appliquera donc a fortiori aux transformations réversibles.

Dans le cas d'un gaz parfait, la pression p et le volume V sont reliés par la *loi de Laplace*

$$pV^{\gamma} = \text{constante}.$$

ou de manière équivalente

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante},$$

$$T^{\gamma}p^{1-\gamma} = \text{constante},$$

Pour une transformation adiabatique, $Q = 0$ et on obtient

$$W = \frac{nR}{\gamma - 1}\left(T_f - T_i\right).$$

Transformation polytropique

On dit d'une transformation qu'elle est *polytropique d'indice k* s'il existe une constante k telle que :

$$pV^k = \text{constante.}$$

On en déduit le travail échangé

$$W = \begin{cases} \dfrac{p_f V_f - p_i V_i}{k-1}. & k \neq 1 \\ nRT \ln\left(\dfrac{V_i}{V_f}\right) & \text{si } k = 1 \end{cases}$$

Le cycle de Carnot du gaz parfait

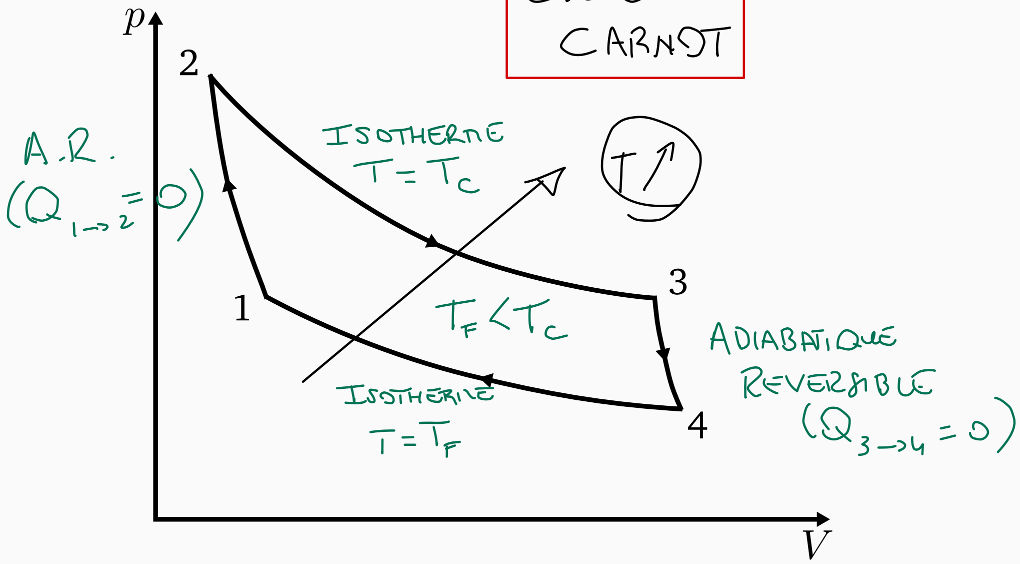
On dit qu'un système décrit un *cycle de Carnot* lorsqu'il n'échange de chaleur qu'avec deux thermostats et que toutes les transformations sont réversibles.

Pour que l'échange thermique entre le système et la source chaude soit réversible, il est nécessaire qu'au cours de l'échange, la température du système soit égale à la température de la source chaude. La transformation doit donc être isotherme et réversible à la température de la source chaude (*idem* pour source froide).

En dehors de ces transformations, le système n'échange pas de chaleur. Il doit donc évoluer de manière adiabatique et réversible.

Finalement, le cycle de Carnot doit comporter deux isothermes et deux adiabatiques, et que le système fournit du travail au milieu extérieur ($W < 0$).

CYCLE DE CARNOT



- Isothermes
  - Chaude (T_C, $2 \rightarrow 3$)
  - Froide (T_F, $4 \rightarrow 1$)

- Le long des isothermes

$$Q_{2\rightarrow 3} = nRT_C \overset{\ln}{\cancel{\log}} \left(\frac{p_2}{p_3}\right)$$

$$Q_{4\rightarrow 1} = nRT_F \underset{\ln}{\cancel{\log}} \left(\frac{p_4}{p_1}\right)$$

- Adiabatiques

$$T_C^{\gamma} p_2^{1-\gamma} = T_F^{\gamma} p_1^{1-\gamma}$$

$$T_C^{\gamma} p_3^{1-\gamma} = T_F^{\gamma} p_4^{1-\gamma}$$

d'où

$$\left(\frac{T_C}{T_F}\right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{p_4}{p_3}$$

$$Q_{2\to 3} = nRT_C \ln\left(\frac{p_2}{p_3}\right) \quad (\mathrm{I}) \qquad \text{et} \qquad \frac{p_1}{p_2} = \frac{p_4}{p_3} \quad (\mathrm{III})$$

$$Q_{4\to 1} = nRT_F \ln\left(\frac{p_4}{p_1}\right) \quad (\mathrm{II})$$

$$\frac{(\mathrm{I})}{T_C} + \frac{(\mathrm{II})}{T_F} \Longrightarrow \frac{Q_{2\to 3}}{T_C} + \frac{Q_{4\to 1}}{T_F} = nR\ln\left(\frac{p_2}{p_3}\right) + nR\ln\left(\frac{p_4}{p_1}\right)$$

$$= nR\left[\ln\left(\frac{p_2}{p_3}\right) + \ln\left(\frac{p_4}{p_1}\right)\right]$$

$$= nR\ln\Big(\underbrace{\frac{\cancel{p_2}}{\cancel{p_3}} \times \frac{\cancel{p_4}}{\cancel{p_1}}}_{=1}\Big) = nR\ln 1$$

$$= 0\ !!!$$

$$\boxed{\frac{Q_{2\to 3}}{T_C} + \frac{Q_{4\to 1}}{T_F} = 0}$$

Finalement, on trouve l'*identité de Carnot - Clausius*

$$\frac{Q_{2\to 3}}{T_C} + \frac{Q_{4\to 1}}{T_F} = 0. \qquad (S^c)$$

On définit l'*efficacité* η d'un tel cycle par le rapport du travail fourni à la chaleur reçue de la source chaude, soit :

$$\eta = -\frac{W}{Q_{2\to 3}}.$$

En utilisant le fait que pour un cycle $\Delta U = 0 = W + Q_{2\to 3} + Q_{4\to 1}$ on obtient

$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_C}.$$

L'efficacité du cycle de Carnot ne dépend que des températures des sources froides et chaudes.