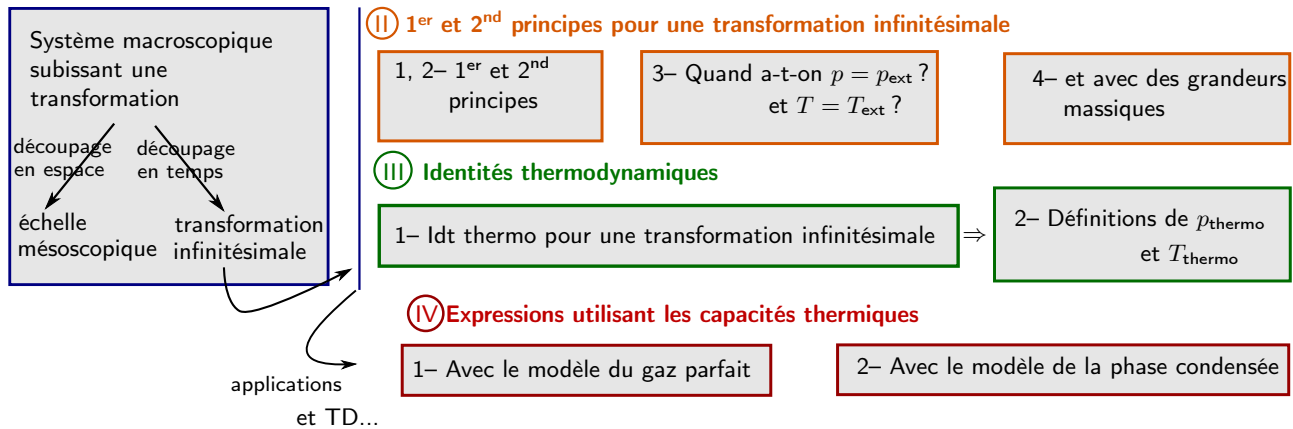


# Utilisation des transformations infinitésimales en thermodynamique

## Plan schématique du cours

### I Système et transformation – découpage



(à colorier lors de la relecture du cours, soit seul soit à l'aide de la version couleur sur Internet)

## Plan du cours

### I - Système et transformation – découpage

### II - 1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> principes pour une transformation infinitésimale

- 1 - Le premier principe
- 2 - Le second principe
- 3 - Quand a-t-on  $p = p_{\text{ext}}$  et  $T = T_{\text{ext}}$  ?
- 4 - Avec des grandeurs molaires ou massiques

### III - Identités thermodynamiques

- 1 - Énoncés des identités
- 2 - Définition de la température et de la pression thermodynamique

### IV - Expressions utilisant les capacités thermiques

- 1 - Le cas du modèle du gaz parfait
- 2 - Le cas du modèle de la phase condensée incompressible indilatable

## Ce qu'il faut connaître

- <sub>1</sub> Qu'est-ce qu'une transformation infinitésimale ? Quand utilise-t-on la notation  $d$  et la notation  $\delta$  ? <sup>a</sup>
- <sub>2</sub> Quelles sont les définitions des grandeurs massiques et molaires ? (ex. :  $U_m = U/n$ ,  $u = U/m$ ).
- <sub>3</sub> Comment s'énonce le **premier principe** pour un système fermé subissant une transformation infinitésimale avec des grandeurs extensives ? et avec des grandeurs massiques ?  
Quelle est l'expression du travail élémentaire des forces de pression ?
- <sub>4</sub> Comment s'énonce le **second principe** pour un système fermé subissant une transformation infinitésimale avec des grandeurs extensives ? et avec des grandeurs massiques ?  
Quelle est l'expression pour un échange élémentaire d'entropie  $\delta S_e$  ?
- <sub>5</sub> Sous quelles conditions a-t-on tout au long de la transformation  $p = p_{\text{ext}}$  ? et  $T = T_{\text{ext}}$  ?
- <sub>6</sub> Donner l'identité thermodynamique avec  $dU$ .  
Comment définir  $T$  et  $p$  thermodynamique à partir de cette identité ?
- <sub>7</sub> Quelles sont les expressions de  $dU$  et  $dH$  avec  $C_V$  et  $C_P$  dans le modèle du gaz parfait ?  
Et dans le modèle de la phase condensée incompressible indilatable ?
- <sub>8</sub> Comment s'énonce la loi de Laplace ? Quelles sont ses conditions d'application ?

a. On utilise  $d$  pour les grandeurs d'état, et  $\delta$  pour  $\delta W$ ,  $\delta Q$ ,  $\delta S_e$  et  $\delta S_c$ .

## Ce qu'il faut savoir faire

**Remarque :** La liste ci-dessous comporte les savoir faire généraux, ainsi que des exemples concrets de questions qui peuvent être posées. Ces exemples ne sont pas exhaustifs : d'autres questions peuvent aussi être abordées.

- ▶<sub>9</sub> Écrire les deux principes pour une transformation infinitésimale en les simplifiant en fonction des hypothèses sur la transformation.
  - Voir question 1 du TD I : écrire les deux principes pour une transformation adiabatique, adiabatique réversible, etc.
- ▶<sub>10</sub> Découper une transformation finie en une succession de transformations infinitésimales et appliquer les principes pour aboutir à une équation différentielle sur le système considéré (voir TD II).
  - On considère un gaz parfait dans une enceinte calorifugée et indéformable. Une résistance chauffante située dans l'enceinte fournit une puissance  $P$  sous forme de chaleur. Donner l'expression de l'évolution de la température du gaz en fonction du temps. <sup>b</sup>
  - On place une bouteille d'eau initialement à  $T_0 = 20^\circ\text{C}$  dans un congélateur où il fait  $-20^\circ\text{C}$ . Sa capacité thermique totale est notée  $C$ . On suppose que pendant un temps  $dt$  l'eau perd par transfert thermique une chaleur  $aC(T(t) - T_{\text{ext}})dt$ . Au bout de combien de temps atteint-elle  $0^\circ\text{C}$ ? (On donne  $a = 2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .) <sup>c</sup>
- ▶<sub>11</sub> Retrouver l'identité thermodynamique avec  $dH$  (à partir de celle connue sur  $dU$  et de la définition de  $H$ ).

## Méthode

### Cas d'une transformation macroscopique

Comment "poser le problème" en thermodynamique :  
On commencera toujours la rédaction en écrivant :

- Système : le système considéré, dire s'il est fermé ou ouvert.
- Transformation : la transformation subie, avec l'état initial (et les valeurs qu'on connaît) et l'état final (et les valeurs qu'on connaît ou qu'on cherche).

En particulier lors de l'application du 1<sup>er</sup> ou du 2<sup>nd</sup> principe, il faut obligatoirement **préciser le système** auquel on l'applique.

#### Exemple :

Système :  $n$  moles de gaz supposé parfait, système fermé.

Transformation : isochore, entre les états

$$\text{État initial} \left\{ \begin{array}{l} T_B = 20^\circ\text{C} \\ p_B = 1.0 \text{ bar} \\ V_B \end{array} \right. \xrightarrow{\text{isochore, GP}} \text{État final} \left\{ \begin{array}{l} T_C \text{ inconnu} \\ p_C \text{ inconnu} \\ V_C = V_B \end{array} \right.$$

### Cas d'une transformation infinitésimale

On précise le système, le fait qu'il est fermé, et les instants entre lesquels on applique le 1<sup>er</sup> ou 2<sup>nd</sup> principe.

**Exemple :** On applique le premier principe au système {gaz dans la pièce} entre les instants  $t$  et  $t + dt$  :  $dU = \delta Q + \delta W$ , etc...

b. Réponse rédigée rapidement : on applique le premier principe au système fermé {gaz dans l'enceinte} entre les instants  $t$  et  $t + dt$  :  $dU = \delta Q + \delta W$ . On a  $\delta W = 0$  car le seul travail est celui des forces de pression, qui est nul à volume constant (enceinte indéformable), et on a  $\delta Q = Pdt$  (et pas de pertes car enceinte calorifugée). On utilise ensuite  $dU = C_V dT$  pour la variation d'énergie interne du gaz supposé parfait. On en déduit donc  $C_V dT = Pdt$ , d'où  $\frac{dT}{dt} = \frac{P}{C_V}$ , et donc  $T(t) = T(0) + \frac{P}{C_V} t$ .

c. Premier principe au système fermé {eau dans la bouteille} entre les instants  $t$  et  $t + dt$  :  $dU = \delta Q_{\text{reçu}} + \delta W = aC(T(t) - T_0)dt + 0$ . Et d'autre part pour une phase condensée  $dU = CdT$ . On en déduit l'équation différentielle  $\frac{dT}{dt} = -a(T(t) - T_0)$ , que l'on sait résoudre.

## Documents associés au cours

### IV.1 – Le cas du gaz parfait (capacités calorifiques)

Côté théorie : résultats du modèle du gaz parfait	Valeur de $\gamma$ dans ce modèle
Gaz parfait monoatomique	$\frac{5}{3}$ , soit 1.7
Gaz parfait diatomique pour $T$ et $p$ usuels	$\frac{7}{5}$ , soit 1.4
Côté expériences : valeurs mesurées pour un gaz réel	Valeur expérimentale de $\gamma$
Hélium à 20°C	1.660
Air sec à 20°C, à 100°C, à 400°C, à 1000°C	1.400, 1.401, 1.493, 1.365
H <sub>2</sub> à 20°C	1.410
CO <sub>2</sub> à 20°C	1.300

Voir par exemple [https://fr.wikipedia.org/wiki/Indice\\_adiabatique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Indice_adiabatique) pour plus de valeurs.

## I – Système et transformation, découpage

On a vu au chapitre précédent le **découpage en espace** :

- On découpe le système en sous-systèmes fermés de volume mésoscopique (les particules de fluide).
- Dans ces volumes mésoscopiques les grandeurs d'état intensives ( $T$ ,  $p$ ,  $\rho$ , etc.) sont définies et constantes.  
On peut ainsi parler, par exemple, du champ de pression  $p(x, y, z)$ .

On introduit dans ce chapitre le **découpage en temps** :

#### ► Cas des fonctions d'état ou des grandeurs d'état

Leur variation entre un état A et un état B fixés dépend uniquement de l'état du système en A et en B :  $\Delta U = U_B - U_A$ , et pas du chemin suivi pour aller de A à B.

espace 1

► **Cas des quantités échangées :**  $W, Q, S_e, S_c$ .

Leur variation entre un état A et un état B fixés dépend du chemin suivi pour aller de A à B.

espace 2

**Remarque : un exemple** illustrant le fait que la variation des grandeurs d'état ne dépend pas du chemin suivi entre deux états fixés, alors que les quantités échangées en dépendent.

On considère la compression d'un gaz, effectuée

- soit de façon isotherme et réversible (donc on augmente progressivement la pression extérieure, pour avoir  $p = p_{\text{ext}}$  tout au long de la transformation),
- soit de façon isotherme et monobare (on place une masse sur le piston, donc  $p_{\text{ext}}$  est constant tout au long de la transformation).

On a montré les résultats suivants dans le TD de révision :

$$\text{État initial} \left\{ \begin{array}{l} T_0 = 293 \text{ K} \\ p_0 = 1.0 \text{ bar} \\ V_0 = 50 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \end{array} \right. \xrightarrow{\text{isotherme, réversible OU monobare, GP}} \text{État final} \left\{ \begin{array}{l} T_f = T_0 \\ p_f = 20 \text{ bar} \\ V_f = V_0/\alpha, \quad \alpha = 20 \end{array} \right.$$

Donc les états initiaux et finaux sont les mêmes pour les deux transformations. Or on a montré en TD :

★ Pour la transformation isotherme réversible :

$$\left\{ \begin{array}{ll} W = 15 \text{ J} & S_e = -0.051 \text{ J/K} \\ Q = -15 \text{ J} & S_c = 0 \\ \Delta U = 0 & \Delta S = -0.051 \text{ J/K} \end{array} \right.$$

★ Pour la transformation isotherme monobare :

$$\left\{ \begin{array}{ll} W = 95 \text{ J} & S_e = -0.324 \text{ J/K} \\ Q = -95 \text{ J} & S_c = 0.273 \text{ J/K} \\ \Delta U = 0 & \Delta S = -0.051 \text{ J/K} \end{array} \right.$$