

Travaux Dirigés numéro 22 : Révisions de SUP, thermodynamique (2), transformations fondamentales

PC

08.02.2008

1 Rappels

- L'énergie totale d'un système thermodynamique est

$$E_t = E_0 + [Ec_{\text{macro}} + Ep_{\text{macro}}] + [Ec_{\text{micro}} + Ep_{\text{micro}}]$$

E_0 est une énergie irréductible, comprenant l'énergie de masse en particulier. $Em_{\text{macro}} = Ec_{\text{macro}} + Ep_{\text{macro}}$ est l'énergie mécanique macroscopique, somme des énergies mécaniques des particules mésoscopiques de fluide. $U = Ec_{\text{micro}} + Ep_{\text{micro}}$ est l'**énergie interne**.

- Un fluide thermoélastique (principal sujet d'étude de la thermodynamique en CPGE) est caractérisé par trois **variables d'état** : P , V et T .
- L'**équation d'état** est une relation entre les variables d'état. Les plus connues sont l'équation d'état des gaz parfaits et celle de Van der Waals.
- Pour un fluide thermoélastique, $H = U + PV$ est l'**enthalpie**.
- **Premier principe** : U est une fonction d'état, fonction des variables d'état ; corrélativement, ses variations entre un état initial et un état final ne dépendent pas du chemin suivi. Pour un fluide macroscopiquement au repos, l'échange de chaleur ou de travail sont équivalents pour faire varier U

$$dU = \delta W + \delta Q \quad \text{ou} \quad \Delta U = W + Q$$

- Pour un fluide thermoélastique, H est une fonction d'état.
- Pour un fluide thermoélastique dont la seule paroi mobile est un piston,

$$\delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV \quad \text{donc} \quad W + \int_i^f -P_{\text{ext}} \cdot dV$$

- Si, en plus, le piston est en permanence en équilibre entre le fluide et l'atmosphère extérieure, $P = P_{\text{ext}}$ et $\delta W = -P \cdot dV$.
- Pour une transformation isochore, $V = \text{cste}$, et

$$\delta Q_V = C_V \cdot dT$$

C_V est la capacité calorifique à volume constant du système. Si le fluide est homogène, C_V est proportionnel à la masse $C_V = m \cdot c_V$ (c_V est la capacité calorifique massique à volume constant) ou à la quantité de matière $C_V = n \cdot C_{V,m}$ ($C_{V,m}$ est la capacité calorifique molaire à volume constant). Pour un GP monoatomique, $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$, pour un GP diatomique, $C_{V,m} \simeq \frac{5}{2}R$.

- Pour une transformation isobare, $P = \text{cste}$, et

$$\delta Q_P = C_P \cdot dT$$

C_P est la capacité calorifique à pression constante du système. Si le fluide est homogène, C_P est proportionnel à la masse $C_P = m \cdot c_P$ (c_P est la capacité calorifique massique à pression constante) ou à la quantité de matière $C_P = n \cdot C_{P,m}$ ($C_{P,m}$ est la capacité calorifique molaire à pression constante). Pour un GP monoatomique, $C_{P,m} = \frac{5}{2}R$, pour un GP diatomique, $C_{P,m} \simeq \frac{7}{2}R$.

- Relation de Mayer : pour un GP, $C_{P,m} - C_{V,m} = R$. On définit aussi $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$. Il vient $C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$ et $C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1}$.
- Pour un système homogène condensé incompressible (liquide ou solide), $c_V = c_P = c$.
- Pour un GP, les deux lois de Joule sont vérifiées :
 Joule 1 : U ne dépend que de la température, vérifiée par la détente de Joule - Gay Lussac
 Joule 2 : H ne dépend que de la température, vérifiée par la détente de Joule - Thomson.
- Dans le cas d'un GP :

$$dU = nC_{V,m}dT \quad \text{et} \quad dH = nC_{P,m}dT$$

- L'**entropie** mesure le désordre ou le degré d'hétérogénéité d'un système thermodynamique. L'entropie statistique de Boltzmann est

$$S = k_B \ln \Omega$$

où Ω est le nombre de complexions microscopiques équiprobables associées à l'état macroscopique considéré.

- **Second principe** : S est une fonction d'état, fonction des variables d'état. Pour un système thermodynamique isolé, l'entropie ne peut qu'augmenter et $S_{\text{créée}} \geq 0$. Concrètement, on ne peut calculer $S_{\text{créée}} \geq 0$ que quand l'hétérogénéité du système se résume à deux composantes homogènes (coexistence de deux sous-systèmes de températures distinctes ou de pressions distinctes). Pour un système thermodynamique quelconque,

$$dS = S_{\text{créée}} + S_{\text{échangée}} \geq S_{\text{échangée}} = \frac{\delta Q_e}{T}$$

- **Identités thermodynamiques** : pour un fluide thermoélastique tel que les états initial et final sont homogènes,

$$dU = TdS - PdV \quad \text{et} \quad dH = TdS + VdP$$

- Pour un GP en transformation adiabatique réversible ou isentropique, on a la **loi de Laplace** $PV^\gamma = \text{cste}$, $PT^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \text{cste}$ et $TV^{\gamma-1} = \text{cste}$.