

Révisions premier et second principe

I. Énergie interne

1 - Les différents modèles monophasés

Dans tout cet ouvrage, la matière existant sous une seule phase (liquide, solide ou gazeuse) est décrite uniquement avec deux modèles.

- s'il s'agit d'un gaz, on utilisera le modèle du gaz parfait ;
- s'il s'agit d'un liquide ou d'un solide, on utilisera le modèle de phase indilatable et incompressible.

Dans le modèle du gaz parfait, on considère que tous les constituants du gaz sont sans interaction les uns avec les autres. Pour une phase indilatable et incompressible, on suppose qu'une modification de la température ou de la pression ne change pas le volume. On pourra considérer que ces modèles sont valables tant que la température et la pression ne sont pas proches des valeurs associées à un changement d'état.

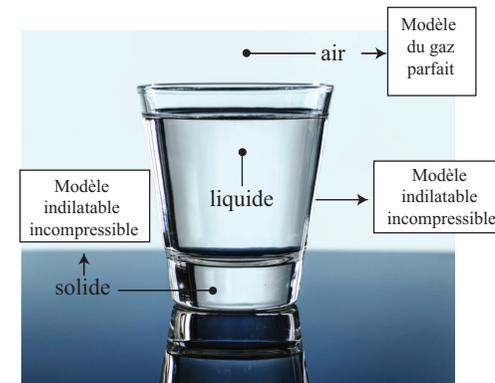


FIGURE 1.1 – Modèles types

Définition :

Un système est à l'équilibre thermodynamique, si les paramètres qui le caractérisent (pression, volume, température...) sont constants dans le temps en l'absence de source d'énergie.

Dans cette approche de la thermodynamique, on étudie la façon dont un système peut passer d'un état d'équilibre thermodynamique à un autre état d'équilibre par des échanges d'énergie. Ces échanges peuvent être brefs ou longs, on ne s'intéressera qu'à l'état initial et l'état final.

Remarque 1 :

Un plat qui serait posé sur un réchaud pour maintenir sa température n'est pas à l'équilibre thermodynamique bien que sa température soit constante ! L'intervention du réchaud (considérer comme une source d'énergie) permet de compenser la perte d'énergie avec le milieu environnant.



2 - Présentation

Définition :

On définit l'énergie interne d'un corps comme une grandeur, notée U , représentant la somme des énergies cinétiques de chaque constituant (atomes ou molécules) ainsi que des énergie potentielle d'interactions entre les constituants :

$$U = \sum_{\text{constituants}} E_{C,micro} + \sum_{\text{constituants}} E_{P,micro}$$

Pour un gaz, l'énergie cinétique microscopique $E_{C,micro}$ correspond à l'énergie cinétique due à son déplacement dans l'espace ou sa rotation sur elle même.

Dans le modèle du gaz parfait, les atomes et les molécules du gaz sont sans interaction les uns avec les autres. Seule l'énergie cinétique contribue à l'énergie interne. L'énergie potentielle d'interaction $E_{P,micro}$ intervient lorsque les constituants peuvent être proches les uns des autres, par exemple lorsque la densité de particule est importante.

Pour un solide, on considère que les constituants peuvent « vibrer » autour de leur position d'équilibre comme s'ils étaient accrochés les uns aux autres par un ressort. L'énergie cinétique microscopique est reliée à la vitesse de déplacement et l'énergie potentielle correspond à celle emmagasinée dans les « ressort » équivalent à l'interaction entre constituants.

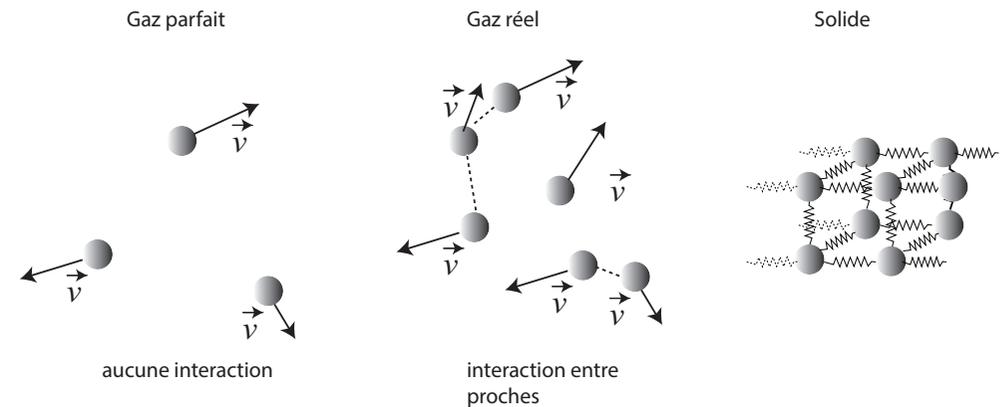


FIGURE 1.2 – Exemples de différentes contributions de l'énergie dans un gaz ou un solide.

	$C_{V,m}$ en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	valeur à 273 K
Gaz parfait monoatomique	$3R/2 = 12,47$	Hélium : 12,47
Gaz parfait diatomique	$5R/2 = 20,79$	$\text{O}_{2(g)}$: 20,93 $\text{H}_{2(g)}$: 20,59
métaux	$C_{V,m} \approx C_{P,m} \approx 3R = 25$	cuivre : 24,2 fer : 23,4

TABLE 1.1 – Capacité thermique à volume constant de quelques espèces.
D'après <http://www.edu.upmc.fr>

Propriété :

Pour un gaz parfait ou une phase indilatable et incompressible, l'énergie interne molaire d'un système ne dépend que de sa température. La variation d'énergie interne ΔU d'un système thermodynamique composé de n moles peut alors se mettre sous la forme :

$$\Delta U = nC_{V,m}\Delta T$$

où¹ $C_{V,m}$ est la capacité thermique molaire définie à volume constant et ΔT la variation de température du système.

La capacité thermique molaire $C_{V,m}$ représente donc l'énergie à fournir pour augmenter la température d'une mole de composé (soit $6,02 \cdot 10^{23}$ constituants) de 1 Kelvin. Pour des températures usuelles ($\approx 20^\circ\text{C}$), la valeur de la capacité thermique est presque identique quelque soit la nature du gaz ou du solide. Dans le cas des modèles du gaz parfait ou de la phase indilatable et incompressible, on peut l'exprimer en fonction de la constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Pour les solides, la loi empirique $C_{P,m} \approx 3R$ fut établie en 1819 par Pierre Louis Dulong. Il montra que la grande majorité des éléments possède une capacité thermique molaire comprise entre 23 et 27 $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Pour les solides et les liquides composés de plusieurs entités chimiques, les capacités thermiques ne s'expriment pas simplement en fonction de R .

II. Le premier principe

1 - Énoncé du premier principe

a) Énoncé restreint

Définition :

La variation d'énergie interne d'un système thermodynamique fermé^a, macroscopiquement au repos^b, est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, sous forme de chaleur et sous forme de travail.

$$\Delta U = W + Q$$

où¹ W est le travail échangé avec l'extérieur et Q la quantité d'énergie échangée par transfert thermique.

a. C'est à dire n'échangeant pas de matière avec l'extérieur.

b. On considère que le centre de gravité est immobile

Les échanges d'énergie W et Q sont des grandeurs algébriques. Si ces grandeurs sont positives, le système reçoit effectivement de l'énergie. Si elles sont négatives, cela signifie que le système fournit de l'énergie au milieu extérieur.

Remarque 2 :

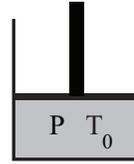
L'énoncé du premier principe est ici restreint à des systèmes macroscopiquement au repos, c'est à dire globalement immobile. Dans le cas contraire, le premier principe pour un système fermé s'écrit alors :

$$\Delta(U + E_C) = W + Q$$

où¹ E_C est l'énergie cinétique macroscopique du système étudié.

b) Echange d'énergie sous forme de travail

Le travail décrit sous la lettre générique W correspond au travail des forces mises en jeu lors de l'évolution du système. Dans la plupart des exemples, nous restreindrons les échanges d'énergie sous forme de travail à celui des forces de pression. Un système reçoit du travail si son volume varie sous l'effet des forces de pression. En général, un splendide piston est présent dans le problème étudié.



Le travail prend alors la forme simplifiée (cf. ANNEXE)

$$W_P = - \int_{V_{ini}}^{V_{final}} P_{ext} dV$$

où¹ P_{ext} est la pression définie à la surface du système, V_{ini} et V_{final} sont respectivement les volumes occupés par le système à l'état initial et final.

Le travail des forces de pression s'obtient facilement dans les cas suivants :

- une transformation **isochore** se déroule à volume constant. On obtient alors aisément :

$$W = 0$$

- *Transformation isobare* : une transformation isobare se déroule à pression constante P_0 , le calcul de W est immédiat :

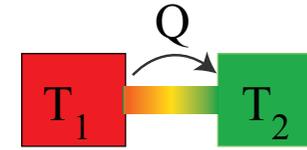
$$W = - \int P_{ext} dV = - \int P_0 dV = -P_0 \Delta V$$

- Transformation adiabatique : $Q = 0$, l'application du premier principe donne :

$$W = \Delta U$$

- lors d'une évolution quasistatique, $P_{ext} = P_{gaz}$, l'application de la loi des gaz parfaits donne $P = nRT_0/V$ et on obtient par intégration :

$$\begin{aligned} W &= - \int P_{ext} dV = - \int P dV \quad \text{car quasistatique} \\ &= - \int nRT_0 \frac{dV}{V} \quad \text{car gaz parfait} \\ &= -nRT_0 \ln V_F/V_I \end{aligned}$$


c) Echange d'énergie sous forme transfert thermique

Un système reçoit de l'énergie sous forme de transfert thermique s'il est au contact d'un autre système à une température différente. On définit alors une grandeur algébrique notée Q traduisant le transfert d'énergie entre les deux systèmes. Le transfert thermique est compté positif lorsqu'il est orienté d'un corps chaud vers un corps plus froid.

Il n'existe pas d'expression du transfert thermique en première année. On peut néanmoins vous demander de la calculer.

Dans le cas d'une transformation **adiabatique** ou en présence de parois **calorifugées** on obtient

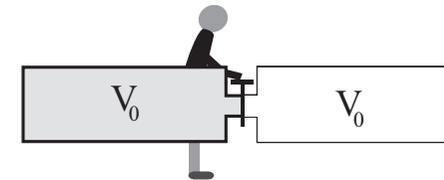
$$Q = 0$$

Sinon, Q se calcule par différence à l'aide du premier principe :

$$Q = \Delta U - W$$

2 - Applications usuelles
a) Détente de Joule Gay-Lussac

Exemple 1 Deux compartiments de volume V_0 , calorifugés sont connectés par une vanne. L'un est vide, l'autre est rempli de n moles de gaz parfait à la pression P_0 . Un opérateur ouvre la vanne.



Déterminer la variation d'énergie interne lors de cette transformation.

Les parois sont calorifugées, la transformation est donc adiabatique : $Q = 0$. La pression ressentie par le gaz est nulle car le gaz se détend dans le vide : $P_{ext} = 0$ donc $W = 0$. En appliquant le premier principe au gaz, on obtient :

$$\Delta U = W + Q = 0$$

Remarque 3 :

On dit qu'un gaz dont l'énergie interne ne dépend que de la température suit la première loi de Joule. L'expérience, réalisée en 1806 par Louis Gay Lussac (1778-1850), est reprise en 1845 par James Joule (1818-1889). Cette propriété valable pour des gaz parfaits est recherchée à l'époque pour différencier les gaz ayant un comportement de gaz parfait des autres.



FIGURE 1.3 – Dispositif de détente de type Gay-Lussac. Collection de l'école polytechnique

b) Transformations d'un gaz parfait

Exemple 2 [d'après Oral CCP 18] Une mole de gaz parfait, notée (S) et contenue dans divers récipients aux parois diathermes (ou diathermanes), est en contact thermique avec un unique thermostat, source de chaleur à température T_0 constante. Le système (S) peut être détendu, de l'état (1) (P_1, V_1, T_0) à l'état (2) ($P_2, V_2 = 2V_1, T_0$), selon trois processus différents, notés A, B et C.

- ✓A Le gaz est enfermé dans un cylindre muni d'un piston sans frottements. Ce fluide est détendu, grâce au déplacement du piston, de manière réversible.
- ✓B Enfermé dans un cylindre muni d'un piston de masse négligeable et sans frottements, le gaz, qui se détend, fait reculer le piston contre lequel s'exerce une force extérieure constante liée à une pression extérieure P_2 , elle aussi constante. Le piston est immobilisé lorsque $V = V_2 = 2V_1$.
- ✓C Le gaz passe spontanément du volume V_1 au volume V_2 , grâce à une expansion libre (ou diffusion) brutale dans le vide.

On note W (travail des forces de pression extérieures) et Q (chaleur) sont les grandeurs de transfert "reçues" (ou mises en jeu) par (S), au cours d'une transformation donnée. ΔU est la variation d'énergie interne. Pour chacune des transformations A, B et C, exprimer, uniquement en fonction de R (constante du gaz parfait) et T_0 (température du thermostat), les grandeurs énergétiques W , Q et ΔU

Transformation A

La transformation est isotherme, on en déduit que, d'après la définition des gaz parfaits :

$$P_2 = \frac{nRT_0}{V_2} = \frac{P_1}{2}$$

Pour une transformation isotherme : $\Delta U = 0$. La transformation étant réversible, elle est quasistatique

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = - \int_{V_1}^{V_2} P_d dV = - \int_{V_1}^{V_2} nRT_0 \frac{dV}{V}$$

soit $W = -nRT_0 \ln 2$

Par application du premier principe, il vient :

$$\Delta U = 0 = W + Q \quad \text{soit} \quad Q = nRT_0 \ln 2$$

Transformation B

Le travail vaut alors :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_2 dV = -P_2(V_2 - V_1) = -P_2V_2 + P_2V_1$$

d'où $W = -nRT_0 + nRT_0/2 = -\frac{nRT_0}{2}$

La température finale étant identique, $\Delta U = 0$, ainsi le premier principe permet d'écrire :

$$Q = -W = \frac{nRT_0}{2}$$

Transformation C

Le travail vaut alors : $W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = 0$ car $P_{\text{ext}} = 0$

La température finale étant identique, $\Delta U = 0$, ainsi le premier principe permet d'écrire :

$$Q = 0$$

On obtient donc :

	W	Q	ΔU
A	$-nRT_0 \ln 2$	$nRT_0 \ln 2$	0
B	$-nRT_0/2$	$nRT_0/2$	0
C	0	0	0

Remarque 4 :

U est une fonction d'état et ne dépend que de l'état initial et final du système. En revanche W et Q sont les échanges définis lors de la transformation, on dit qu'ils dépendent du « chemin suivi ».

c) Transformation monobare

On parle de transformation monobare lorsque la pression extérieure au système est constante. On la distingue d'isobare lorsque la pression du système n'est pas égale à la pression extérieure, par exemple lors d'une décompression brutale d'un gaz.



Exemple

3

On considère une capsule contenant une masse de $m = 12 \text{ g}$ de CO_2 à température ambiante $T_1 = 293 \text{ K}$, sous une pression $P_1 = 50 \text{ bar}$. Ces cartouches sont utilisées sur des pistolets d'airsoft ou comme système de gonflage rapide de pneus de vélos. Une fois la cartouche percée, le gaz s'échappe rapidement sous une pression $P_0 = 1,0 \text{ bar}$. On considérera le gaz comme parfait ^a.



- Calculer la quantité de matière n présente dans la cartouche.
- Par application du premier principe, déterminer la température à l'état final en fonction de T_0 et γ .

Donnée :

- masse molaire du carbone : $M_C = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- coefficient isentropique du CO_2 : $\gamma = 1,3$

^a. cette modélisation peut être remise en cause à cette pression élevée

- La quantité de matière est donnée par :

$$n = \frac{m}{M} = 1,0 \text{ mol}$$

- Complétons le tableau des valeurs initiales et finales

État initial	$P_i = P_1$	T_0	$V_i = nRT_0/P_0$
État final	P_0	$T_F = ?$	$V_F = ?$

Nous avons deux inconnues : T_F et V_F . Il faut donc deux équations. L'équation des gaz parfaits, $P_0 V_F = nRT_F$ combinée au premier principe permet de résoudre le problème. La compression est effectuée à pression constante P_0 , le travail vaut

$$W = - \int_{V_0}^{V_F} P_{\text{ext}} dV = -P_0 \int_{V_0}^{V_F} dV = -P_0(V_F - V_0)$$

Appliquons le premier principe la transformation étant adiabatique, $Q = 0$, il reste

$$\Delta U = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_F - T_0) = W = -P_0(V_F - V_0)$$

En utilisant la loi des gaz parfaits : $P_0 V_F = nRT_F$ et $P_1 V_0 = nRT_0$, il vient

$$\frac{nR}{\gamma - 1}(T_F - T_0) = -nRT_F + \frac{P_0}{P_1} nRT_0$$

En simplifiant par nR et en remplaçant les pressions, il vient :

$$\frac{\gamma}{\gamma - 1} T_F = \left(\frac{1}{\gamma - 1} + \frac{P_0}{P_1} \right) T_0$$

Après simplification, on obtient :

$$T_F = T_0 \left(\frac{1}{\gamma} + (\gamma - 1) \frac{P_0}{P_1} \right) = 227 \text{ K}$$

Remarque 5 :

Une décompression brutale à pression constante conduit à une diminution de la température. Ce procédé, automatisé à conduit à la liquéfaction de l'air par un ingénieur de l'ESPCI Georges Claude en 1902, il fonde alors une société maintenant centenaire : Air Liquide.



3 - Premier principe isobare

a) Enthalpie

Lorsque les évolutions sont à pression constante, le premier principe peut s'écrire plus simplement à l'aide d'une nouvelle fonction d'état appelée **enthalpie**, et notée H . La signification physique de cette grandeur est voisine de l'énergie interne, elle représente également une mesure de l'agitation thermiques des molécules.

Définition :

L'enthalpie d'un système est définie par

$$H = U + PV$$

L'enthalpie est une fonction d'état.

Propriété :

L'enthalpie est une fonction **additive**. Si un système \mathcal{S} se décompose en plusieurs sous-système \mathcal{S}_1 , \mathcal{S}_2 , alors :

$$\Delta H_{\mathcal{S}} = \Delta H_{\mathcal{S}_1} + \Delta H_{\mathcal{S}_2}$$

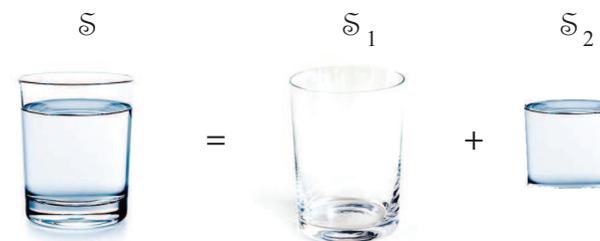


FIGURE 1.4 – Illustration de l'additivité.

b) Capacité thermique à pression constante

Définition :

On appelle capacité thermique à pression constante la grandeur définie par :

$$C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P$$

Remarque 6 :

Pour un gaz parfait, la capacité thermique massique à pression constante est reliée à celle à volume constant en remplaçant dans l'expression précédente : $H = U + PV = U + nRT$:

$$C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P = C_V + nR$$

Cette équation est appelée relation de Maier

Pour un gaz parfait, s'il est monoatomique alors $C_{p,m} = 5R/2 \approx 20 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et $C_{p,m} = 7R/2 \approx 28 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ s'il est diatomique. Pour les corps simples, la loi de Dulong et Petit donne une approximation de la capacité thermique molaire : $C_{p,m} \approx 3R \approx 24 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

H 28,836																	He 20,786
Li 24,86	Be 16,443											B 11,087	C 8,517	N 29,124	O 29,378	F 31,304	Ne 20,786
Na 28,23	Mg 24,869											Al 24,2	Si 19,789	P 23,824	S 22,75	Cl 33,949	Ar 20,786
K 29,6	Ca 25,929	Sc 25,52	Ti 25,06	V 24,89	Cr 23,35	Mn 26,32	Fe 25,1	Co 24,81	Ni 26,07	Cu 24,44	Zn 25,39	Ga 25,86	Ge 23,222	As 24,64	Se 25,363	Br 36,057	Kr 20,786
Rb 31,06	Sr 26,4	Y 26,53	Zr 25,36	Nb 24,6	Mo 24,06	Tc 24,06	Ru 24,06	Rh 24,98	Pd 25,98	Ag 25,35	Cd 26,02	In 26,74	Sn 27,112	Sb 25,23	Te 25,73	I 36,888	Xe 20,786
Cs 32,21	Ba 28,07	La 26,86	Hf 25,73	Ta 25,36	W 24,27	Re 25,48	Os 24,7	Ir 25,1	Pt 25,86	Au 25,418	Hg 27,8419	Tl 26,32	Pb 26,65	Bi 25,52	Po	At	Rn
Fr 20,786	Ra 20,786	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
		La 27,11	Ce 26,94	Pr 27,2	Nd 27,45	Pm	Sm 29,54	Eu 27,66	Gd 27,03	Tb 28,91	Dy 27,7	Ho 27,15	Er 28,12	Tm 27,03	Yb 26,74		

FIGURE 1.5 – Valeur des capacités thermiques molaires de différents corps simples dans leur état standard de référence. *D'après wikipedia*

Propriété :

Pour une phase indilatable et incompressible ou un gaz parfait :

$$\Delta H = nC_{p,m}\Delta T$$

c) Evolution isobare

Si la pression P du système étant maintenue constante on en déduit que

$$W = - \int P_{\text{ext}} dV = -P\Delta V \quad \text{soit} \quad \Delta U = -P\Delta V + Q$$

On en déduit que

$$\Delta(U + PV) = Q$$

soit

$$\Delta H = Q \quad \text{avec} \quad H = U + PV$$

Propriété :

La variation d'enthalpie d'un système thermodynamique fermé, macroscopiquement au repos et évoluant à pression constante vérifie :

$$\Delta H = Q$$

où Q la quantité d'énergie échangée par transfert thermique.

Remarque 7 :

L'utilisation de l'enthalpie est à privilégier pour tous les systèmes évoluant à pression atmosphérique par exemple.

4 - Application aux mélanges
Exemple 4

En 1811, Thomas Thomson écrit :
« Lorsque'on mêle ensemble deux quantités égales en poids d'eau et d'huile de blanc de baleine à des températures différentes, l'eau à 100°C , par exemple, et l'huile de baleine à 50°C , on doit naturel-



lement s'attendre à trouver que la température de ce mélange, après l'avoir agité, sera celle moyenne de 75°C [...]. [Mais expérimentalement, elle] sera de 83°C ».

1 - Justifier que la température moyenne pour le mélange de deux quantités d'eau identiques est de 75°C .

2 - Dédire de ce texte la capacité thermique de l'huile de baleine.

Données : capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

1 - Considérons le mélange à pression constante de deux quantités d'eau notées S_1 et S_2 identiques, l'une à 100°C l'autre à 50°C . En l'absence de transfert avec l'extérieur :

$$\Delta H_{S_1+S_2} = 0$$

En utilisant l'additivité de l'enthalpie :

$$\Delta H_{S_1} + \Delta H_{S_2} = 0$$

Par définition de l'enthalpie d'une phase condensée, pour une masse m identique :

$$mc_p(T_f - T_1) + mc_p(T_f - T_2) = 0 \quad \text{soit} \quad T_f = \frac{T_1 + T_2}{2} = 75^{\circ}\text{C}$$

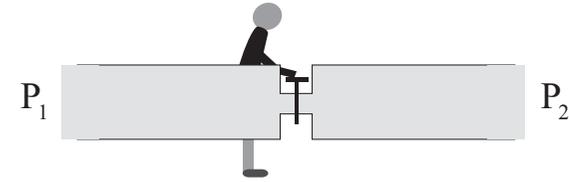
2 - Le même raisonnement conduit à :

$$mc_p(\text{eau})(T_f - T_1) + mc_p(\text{huile})(T_f - T_2) = 0$$

$$c_p(\text{huile}) = c_p(\text{eau}) \frac{T_1 - T_f}{T_f - T_2} \quad \text{soit} \quad c_p(\text{huile}) = 2,1 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

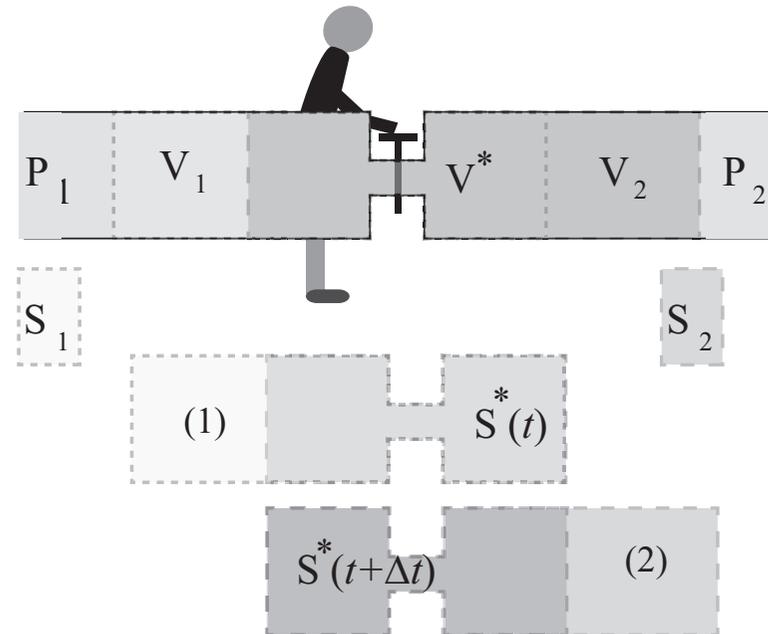
a) Détente de Joule Thomson

Exemple 5 [Détente de Joule Thomson] Un fluide passe dans une canalisation calorifugée munie d'un pointeau. La pression en amont est de P_1 , la pression en aval est de P_2 . L'écoulement est stationnaire.



Montrer que la détente est isenthalpique.

Il est nécessaire d'utiliser un système fermé pour appliquer le premier principe. Considérons un système défini par la surface de contrôle S_1 devenant au bout d'un temps Δt : S_2 .



Le premier principe appliqué à ce système s'écrit :

$$\Delta U_{S_1 \rightarrow S_2} = W + Q$$

Les parois sont calorifugées donc $Q = 0$. Décomposons le travail des forces de pression en amont et en aval du pointeau :

$$W_1 = - \int_{V^*}^{V_1+V^*} P_1 dV \quad \text{et} \quad W_2 = - \int_{V^*+V_2}^{V^*} P_2 dV$$

Notons V^* le volume correspondant à la partie commune de S_1 et S_2 , les pressions en amont et en aval étant constante, on en déduit que

$$W_1 = P_1 V_1, \quad W_2 = -P_2 V_2 \quad \text{soit} \quad W = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

Décomposons le système S_1 et S_2 en notant S^* , la partie correspondant à la zone commune :

$$S_1 = S'_1 + S^*(t) \quad \text{et} \quad S_2 = S'_2 + S^*(t + \Delta T) \quad \text{et}$$

L'énergie interne étant additive, on obtient :

$$U_{S_1} = U_1 + U_{S^*(t)} \quad \text{et} \quad U_{S_2} = U_2 + U_{S^*(t+\Delta t)}$$

L'écoulement étant stationnaire, les énergies internes des parties communes sont identiques : $U_{S^*(t+\Delta t)} = U_{S^*(t)}$. Il est donc possible de simplifier la variations d'énergie interne par :

$$\Delta U_{S_1 \rightarrow S_2} = U_{S_2} - U_{S_1} = U_2 - U_1$$

En revenant au premier principe, il vient :

$$\Delta U = W \quad \text{soit} \quad U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

d'où

$$(U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) = \Delta H = 0$$

La détente de Joule-Thomson est donc isenthalpique.

Remarque 8 :

La deuxième loi de Joule permet de chercher les gaz parfaits parmi ceux subissant une détente de Joule Thomson et dont la température reste constante

à la durée τ de la transformation. Pendant ces transformations, il est possible d'avoir un **petit échange** d'énergie sous forme de travail δW ou sous forme de transfert thermique δQ aboutissant à une **petite variation** d'énergie interne dU . Le premier principe s'écrit alors :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

L'expression de la variation d'énergie interne (ou d'enthalpie) est liée à la variation de température :

$$dU = C_V dT \quad \text{et} \quad dH = C_P dT$$

Remarque 9 :

Il faut être très vigilant entre les notations d correspondant à une petite variation et δ indiquant un petit échange. Les grandeurs δW et δQ peuvent être reliées à la puissances mécanique des forces de pression et à la puissance des transferts thermiques :

$$\mathcal{P}_{\text{pression}} = \frac{\delta W}{\delta t} \quad \text{et} \quad \mathcal{P}_{\text{th}} = \frac{\delta Q}{\delta t}$$

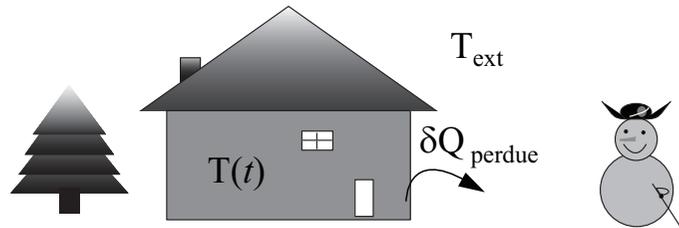
5 - Transformation infinitésimale

a) Écriture du premier principe

Pour des transformations suffisamment lente, on peut définir les paramètres intensifs du système (température, pression)... Par exemple lors du refroidissement lent d'une tasse de café, on peut supposer que la température du café est à chaque fois homogène et il est possible de mesurer cette température à chaque instant bien que l'équilibre thermodynamique ne soit pas atteint (le café n'est pas à la température du milieu environnant). On définit alors des transformations infinitésimales se déroulant sur des intervalles de temps δt très inférieures

b) Application

 **Exemple 6** On étudie le refroidissement d'une école inconnue, notée X pendant une journée d'hiver après une panne de chauffage. On note C la capacité thermique de l'école et on suppose qu'à chaque instant toute l'école est à la même température T. La quantité de chaleur perdue par l'école à cause des fuites thermiques pendant la durée dt est $\delta Q_{\text{perdue}} = a.C.(T - T_{\text{ext}})dt$, a étant une constante positive. Les valeurs numériques à considérer sont : $T_{\text{ext}} = 273 \text{ K}$; $C = 7,6.10^7 \text{ J.K}^{-1}$; $a = 7,9.10^{-5} \text{ s}^{-1}$. À $t = 0$, la température initiale est de $T_0 = 293 \text{ K}$.



- 1 - Déterminer l'équation différentielle vérifiée par $T(t)$.
- 2 - Donner l'évolution de T en fonction du temps ainsi que le temps caractéristique associé.

Appliquons le premier principe à l'école pendant une durée δt , l'évolution étant à pression constante, on obtient :

$$dH = -\delta Q_{fuite}$$

Le signe (-) provient de l'orientation du transfert thermique. Par définition, $dH = CdT$, on obtient alors :

$$CdT = -a.C.(T - T_{ext})dt$$

d'où

$$\frac{dT}{dt} + aT = aT_{ext}$$

2 - On reconnaît une équation différentielle du premier ordre de temps caractéristique

$$\tau = \frac{1}{a} = 3,5 \text{ h}$$

La solution générale de l'équation différentielles est de la forme :

$$T(t) = T_{ext} + Ae^{-t/\tau}$$

Comme $T(t=0) = T_0$, on en déduit que la solution du problème est :

$$T(t) = T_{ext} + (T_0 - T_{ext})e^{-t/\tau}$$

III. Entropie

1 - Présentation

AJOUTER — Interpréter qualitativement l'entropie en termes de désordre statistique à l'aide de la formule de Boltzmann fournie —

L'entropie notée S est une fonction thermodynamique qui permet de traduire la réversibilité d'une transformation. Dans les cas simples étudiés étudiées en première année post-bac, la réversibilité d'une transformation est quasi-évidente. Il s'agit donc de savoir manipuler cette grandeur pour étudier ultérieurement les machines thermiques et l'intérêt des changements d'état pour optimiser les réfrigérateurs et pompe à chaleur. Dans la suite de ce chapitre, on supposera que l'état d'un système thermodynamique est déterminé par la connaissance des variables P, T et V .

▲ Définition :

Pour chaque système, il existe une quantité S définie à l'équilibre, appelée entropie, qui est une fonction d'état qui est maximale à l'équilibre pour un système isolé.

■ Propriété :

Dire que l'entropie est une fonction **d'état** signifie que sa variation ne dépend que de l'état initial et final quelque soit l'évolution du gaz entre ces deux étapes.

Propriété :

L'entropie est une fonction **extensive** c'est à dire qu'elle est proportionnelle à la quantité de matière du système :

$$S = n \times S_m \times s$$

où S_m et s sont respectivement l'entropie molaire et massique du composé considéré.

Dans l'exemple ci dessus, la décompression d'un gaz issu d'un aérosol est compliquée à déterminer puisque le gaz sortant de l'aérosol est refroidi à cause de la détente de la pression P_1 à P_0 . Puis il est réchauffé au contact de l'atmosphère. Une décomposition possible pour étudier ce phénomène est de considérer une détente adiabatique, puis de considérer les transferts thermiques.

Propriété :

L'entropie est une fonction **additive** (comme l'énergie interne).

Ainsi si le système étudié est composée de deux sous-système, l'entropie totale peut se décomposer comme la somme des entropies de chacun des systèmes.

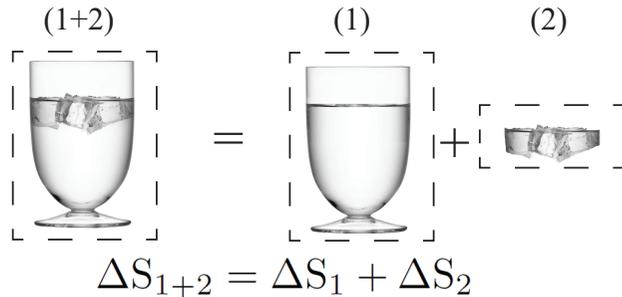


FIGURE 1.6 – Additivité de l'entropie

2 - Entropie d'un gaz parfait

a) Coefficient isentropique

Définition :

Pour un gaz parfait, le coefficient isentropique γ est défini par :

$$\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$$

Ce coefficient est caractéristique du gaz considéré, par exemple :

- pour un gaz parfait monoatomique : $\gamma = \frac{5}{2} \frac{nR}{2nR} \approx 1,67$
- pour un gaz parfait di-atomique comme l'air : $\gamma = \frac{7}{2} \frac{nR}{5nR} = 1,4$

On trouvera d'autres valeurs selon les gaz (cf. table ??). Ces grandeurs dépendent de la température mais restent constantes dans la plupart des expériences aux températures usuelles.

espèce	γ	$\theta(^{\circ}\text{C})$
He	1,66	20($^{\circ}\text{C}$)
air	1,40	20($^{\circ}\text{C}$)
air	1,00	2000($^{\circ}\text{C}$)
CO ₂	1,30	20($^{\circ}\text{C}$)

TABLE 1.2 – Coefficient isentropique de quelques gaz. *D'après wikipedia*

À partir de la relation de Maier, $C_{P,m} - C_{V,m} = R$ et de la définition de $\gamma = C_{P,m}/C_{V,m}$, il est possible d'exprimer la capacité thermique d'un gaz.

Propriété :

Les capacités thermiques d'un gaz parfait s'écrivent en fonction de γ et R par

$$C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

b) Expression pour un gaz parfait

L'entropie s'exprime en fonction d'un couple de paramètres (T,V), (T,P) ou (V,P).

IDENTITE THERMODYNAMIQUE

L'expression de la variation d'entropie à partir d'un état noté (0) sont alors données par :

soit

$$\left\{ \begin{array}{l} S(T,V) - S_0 = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} \\ S(T,P) - S_0 = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0} \\ S(P,V) - S_0 = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{P}{P_0} + \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{V}{V_0} \end{array} \right.$$

Ces trois formules sont en principe rappelées dans les énoncés. Elles se démontrent à partir de l'écriture infinitésimale des fonctions d'état.

c) Entropie d'une phase condensée

L'effet de la pression est négligeable pour une phase condensée (liquide ou solide) que l'on suppose incompressible et indilatable. La variation d'entropie est donnée par :

$$S(T,V) - S_0 \approx C \ln \frac{T}{T_0}$$

où $C = C_V \approx C_P$.

3 - Second principe de la thermodynamique

a) Enoncé

Un système isolé est un système sans interaction avec le milieu extérieur. Si le système est seulement fermé, il n'échange pas de matière avec l'extérieur mais peut échanger de l'énergie sous forme de travail ou de transfert thermique.

Définition :

Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état extensive appelée entropie S, telle que sa variation entre deux états s'écrive

$$\Delta S = \mathcal{S}_{ech} + \mathcal{S}_{cree}$$

où $\mathcal{S}_{ech} = Q/T_{th}$, T_{th} est la température de la surface du système et Q la quantité de chaleur échangée avec une source de température T_{th} . Selon la transformation, l'entropie créée vérifie :

$$\mathcal{S}_{cree} = 0 \text{ si réversible}$$

$$\mathcal{S}_{cree} > 0 \text{ si irréversible}$$

L'irréversibilité d'une transformation peut provenir

- d'une différence de température. Deux corps de températures différentes s'échangent de l'énergie par transfert thermique, du corps chaud vers celui plus froid.
- d'une différence de pression. Deux gaz de pressions différentes séparées par une paroi mobile s'échangent de l'énergie sous forme de travail pour égaliser les pressions.

Une transformation quasi-statique, c'est à dire suffisamment lente pour être considérée comme une succession d'état d'équilibre est mécaniquement réversible et en général réversible du point de vue thermodynamique.

Propriété :

Pour un gaz aux températures usuelles, si les frontières du système se déplacent à des vitesses négligeables devant la vitesse des molécules ($\sim 500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), alors la transformation peut être considérée comme réversible^a.

a. Il est possible de trouver des contre-exemples mais difficilement...

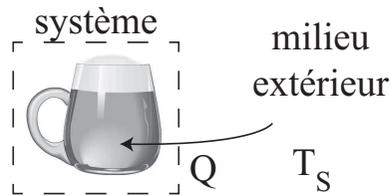


FIGURE 1.7 – Transformation irréversible type A MODIFIER

Dans le cas où le système évolue avec plusieurs sources notées (i), alors l'entropie échangée est donnée par

$$\mathcal{S}_{ech} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$$

b) Loi de Laplace

L'expression de l'entropie d'un gaz parfait en fonction de (P, V) fait apparaître un coefficient spécifique au gaz noté γ et appelé coefficient isentropique. Il dépend du gaz :

Propriété :

Pour une transformation **adiabatique, réversible** d'un **gaz parfait**, on a

$$\begin{cases} Q = 0 \text{ car adiabatique} \\ \mathcal{S}_{cree} = 0 \text{ car réversible} \end{cases}$$

. On en déduit que $\mathcal{S}_{ech} = 0$ et que la transformation est isentropique $\Delta S = 0$. on obtient alors (cf. ANNEXE)

$$PV^\gamma = C^{te}$$

L'utilisation de la loi des gaz parfaits permet d'obtenir également l'évolution des autres couples (T, V) ou (T, P) :

$$P^{1-\gamma} T^\gamma = C^{te} \quad \text{et} \quad TV^{\gamma-1} = C^{te}$$

Évidemment, il ne s'agit pas de la même constante dans tous les cas. Pour la déterminer, il suffit de prendre les conditions initiales connues.

Exemple 7 La température d'auto-inflammation du gazole est de $\theta_i = 257^\circ\text{C}$. Dans un moteur diesel, l'air, considéré comme un gaz parfait, est comprimé en 40 ms par un piston se déplaçant à la vitesse de $v = 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

- 1 - Justifier que l'air est comprimé de façon adiabatique réversible.
- 2 - Sachant qu'en la température d'admission de l'air dans le piston est de $\theta_1 = 90^\circ\text{C}$ sous une pression de $P_1 = 1,0 \text{ bar}$, , déterminer la pression minimale pour obtenir la température d'auto-inflammation du gazole.
- 3 - En réalité, la pression dans le piston est de $P_3 = 35 \text{ bar}$. Déterminer la température du gaz dans ces conditions.

1 - L'ordre de grandeur de la vitesse des molécules d'air est de l'ordre de $100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, la vitesse du piston étant nettement inférieure, on peut supposer que la transformation est quasi-statique donc supposée réversible. De plus, la transformation étant rapide, on peut supposer que les transferts thermiques n'ont pas le temps de s'effectuer. La transformation est donc adiabatique.

2 - La transformation est une compression adiabatique réversible d'un gaz parfait. Il est possible d'appliquer les lois de Laplace. Les relations nécessitent

l'unité Kelvin, notons T_2 et P_2 les températures et pressions à l'état final, il vient :

$$T_2^\gamma P_2^{1-\gamma} = T_1^\gamma P_1^{1-\gamma}$$

On obtient alors, avec $T_2 = 257 + 273 = 530$ K :

$$P_2 = P_1 \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = 3,8 \text{ bar}$$

3 - De la même façon, la loi de Laplace s'écrit :

$$T_3^\gamma P_3^{1-\gamma} = T_1^\gamma P_1^{1-\gamma}$$

Isolons la température :

$$T_3 = T_1 \left(\frac{P_1}{P_3} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 1000 \text{ K}$$

i Remarque 10 :

En 2014, des chercheurs allemands ont réalisé un piston muni d'une caméra rapide permettant de visualiser en direct l'explosion du mélange. Des mesures de températures en différents points de la chambre de combustion permettent de mettre en évidence l'influence de l'injection du diesel sur la formation de particules fines (cf. fig. ??). Le but est de comprendre comment limiter leur formation par une meilleure combustion.

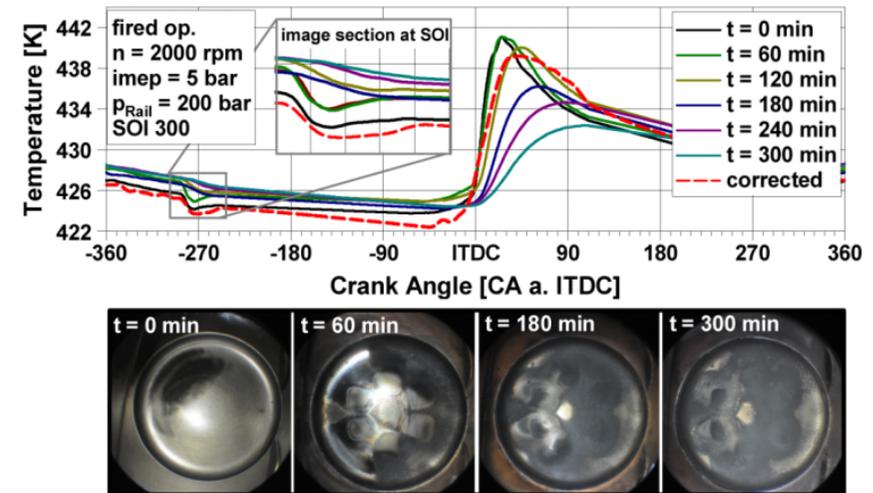


FIGURE 1.8 – Visualisation du dépôt des suies et suivi de la température en différents points du piston. D'après *Experimental Investigation of Fuel Impingement and Spray-Cooling on the Piston of a GDI Engine via Instantaneous Surface Temperature Measurements*, SAE 2014

4 - Calcul de création d'entropie

a) Transformation isotherme d'un GP

A FAIRE

b) Entropie créée au contact d'un thermostat

Exemple 8

Un bain nordique contenant 1000 L d'eau initialement à la température $\theta_i = 37^\circ\text{C}$ est laissé sans chauffage dans une atmosphère à la température $\theta_{ext} = 2^\circ\text{C}$.

- 1 - Déterminer puis calculer l'énergie échangée lorsque la température du bain devient θ_{ext} .
- 2 - En déduire la variation d'entropie et l'entropie créée.

Données :

- capacité de l'eau liquide : $c_{eau} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
- variation d'entropie d'une phase indilatable et incompressible : $\Delta S = C \ln T_F/T_I$



1 - On utilise le modèle de phase indilatable et incompressible pour le système composé des 1000 L d'eau. La température initiale est de θ_i , la température finale est de θ_{ext} . L'application du premier principe, à pression constante, permet d'obtenir la valeur du transfert thermique

$$\Delta H = C(\theta_{ext} - \theta_i) = Q$$

Avec une capacité thermique de $C = m \times c_{eau} = 4,18 \text{ MJ} \cdot \text{K}^{-1}$, le transfert thermique vaut

$$Q = -146 \text{ MJ}$$

Cette valeur est évidemment négative car le système perd de l'énergie. 2

- On utilise le modèle de phase indilatable et incompressible, l'expression de l'entropie donne

$$\Delta S = C \ln \frac{T_0}{T_1}$$

Sans oublier d'écrire les températures en Kelvin, on obtient :

$$\Delta S = 4.18 \cdot 10^6 \ln \frac{273 + 2}{273 + 37} = -0,5 \text{ MJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

L'entropie échangée est donnée par l'échange thermique avec l'air extérieur. Il vient :

$$\mathcal{S}_{ech} = \frac{Q}{T_{ext}} = -0,53 \text{ MJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

Par application du second principe, on vérifie que la transformation est bien irréversible :

$$\mathcal{S}_{crée} = \Delta S - \mathcal{S}_{ech} = 0,03 \text{ MJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

Remarque 11 :

Il faut être vigilant à la fois sur les unités : (J) pour les énergies et ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$) pour l'entropie ainsi que sur l'unité des températures. Pour une différence, peu importe les Kelvin ou les Celsius. En revanche, le rapport des températures est en Kelvin.

c) Entropie créée lors d'un mélange

Exemple 9 À Dublin, Patrick plonge un verre de capacité calorifique C et de température T_1 dans un récipient rempli d'un liquide de capacité calorifique C et de température T_2 .



Déterminer l'entropie créée \mathcal{S}_{cree} lors de la transformation, on supposera que l'ensemble {verre + liquide} est isolé.

Données : pour une phase indilatable et incompressible : $\Delta S = C \ln T_F/T_I$

La température finale du système est obtenue en appliquant le premier principe à l'ensemble des deux systèmes qui est isolé

$$\Delta U_{tot} = \Delta U_{verre} + \Delta U_{liq} = 0$$

soit
$$C(T_F - T_1) + C(T_F - T_0) = 0$$

On obtient
$$T_F = \frac{T_1 + T_2}{2}.$$

La variation d'entropie du système totale {verre + liquide} nous donne directement l'entropie créée puisqu'il est isolé :

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{bib}} + \Delta S_{\text{eau}} = \mathcal{S}_{\text{cree}}$$

soit
$$\mathcal{S}_{\text{cree}} = C \ln \frac{T_F}{T_1} + C \ln \frac{T_F}{T_2} = C \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}$$