

THERM 0 : RAPPEL DE THERMODYNAMIQUE

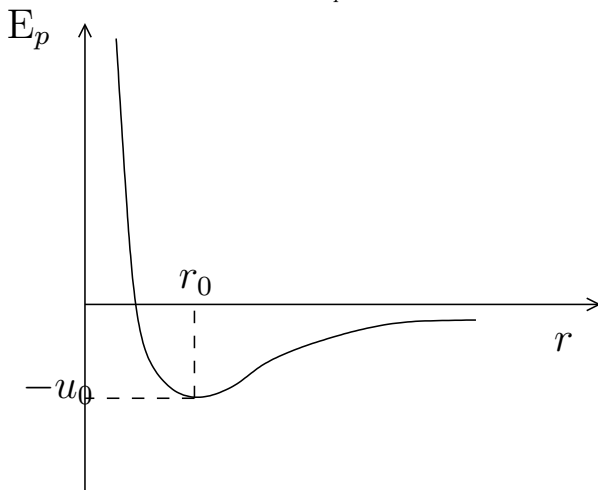
Introduction

Ceci est un condensé du cours de sup. On rappelle que les systèmes thermodynamiques sont étudiés à l'échelle macroscopique dans cette partie du cours (sauf démonstration sur les gaz). Les systèmes étudiés sont à l'équilibre thermodynamique ie la température, la pression et le volume sont définies. Sauf précision contraire, les systèmes sont fermés et il n'y a pas de réactions chimiques. Je n'ai rien rappelé sur les changements d'état ceux-ci étant vu bien plus en détail en chimie.

I. Gaz parfait

Définitions : Un corps est gazeux si en moyenne l'énergie cinétique microscopique e_c est grande devant l'énergie potentielle d'interaction interparticule e_p . On note m la masse d'une particule (atome, molécule, ions...), e_c l'énergie cinétique d'une particule et u sa vitesse quadratique moyenne.

Le gaz est dit **parfait** si e_p est **négligeable** devant e_c .



I.1 Pression et température

1. Il faut $e_c \gg u_0$ ie température élevée (car E_c est proportionnelle à T)
2. Que le gaz soit dilué (distance entre particule grande en moyenne donc e_p faible).

Dans le cas du gaz parfait, **la pression du gaz est de nature purement cinétique** :

$$P = \frac{1}{3} m n^* u^2, \quad u \text{ vitesse quadratique moyenne et } n^* \text{ nombre de particule par unité de volume}$$

Vous devez savoir établir cette formule (cf cours de sup).

La température cinétique T_C est alors pour un gaz parfait monoatomique définie par :

$$e_c = \frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} k_b T_C$$

La température cinétique s'identifie alors à la température mesurée et à la température thermodynamique.

I.2 Énergie interne

L'énergie interne est définie par :

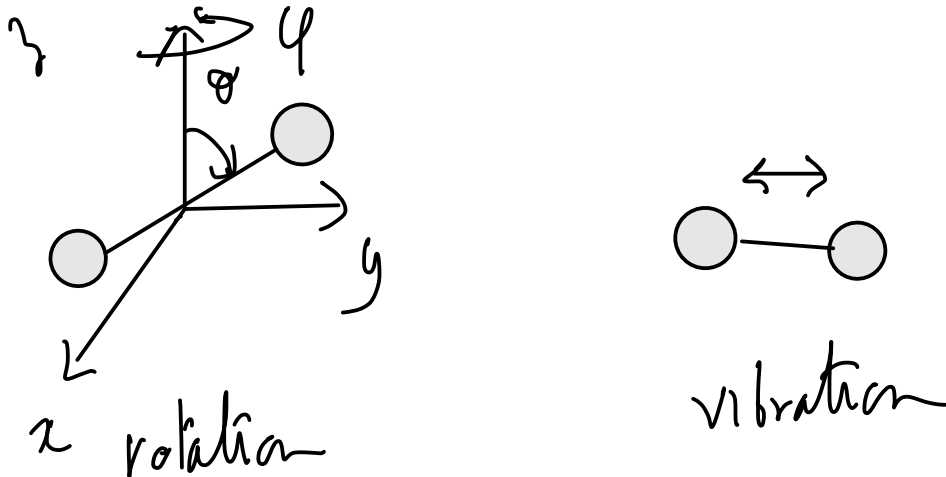
$$U = e_c + e_p$$

Pour un gaz parfait, l'énergie interne est purement cinétique donc pour un gaz monoatomique :

$$U = \frac{3}{2}nRT \text{ d'après I.1}$$

Un gaz monoatomique possède 3 degrés de liberté (x, y, z). On remarque donc qu'il y a $\frac{1}{2}k_bT$ par degré de liberté au niveau microscopique et $\frac{1}{2}RT$ au niveau macroscopique.

Si il s'agit d'une molécule diatomique, il faut ajouter les deux degrés de liberté de rotation interne à la molécule (φ, θ) et de vibration des liaisons interatomique si à la température considérée la molécule possède suffisamment d'énergie pour tourner sur elle même et/ou pour vibrer.



Ainsi on a les résultats suivant pour l'azote N_{2g} et l'hydrogène H_{2g}

	T_{rot} (K)	T_{vib} (K)
N_{2g}	2,9	3374
H_{2g}	85	6215

On remarquera que N_2 est encore solide à 2,9 K. Lorsqu'il est gazeux $T > T_{rot}$, on dit que les degrés de liberté de rotation sont dégelés.

II. Phase condensée

II.1 Définition

Une phase condensée regroupe l'ensemble des matériaux qui ne sont pas des gaz : liquide, solide, fluide super-critique, slim, mayonnaise ...

II.2 Énergie interne

Au vu des ordres de grandeurs donnés plus haut, on peut considérer les phases condensées incompressibles. Donc :

$$dU = C_V dT$$

C_V est la capacité thermique à volume constant ($J.K^{-1}$). À haute température, les solides obéissent à la loi de Dulong et Petit (si, si) :

$$C_{vm} = 3R$$

III. Un peu de vocabulaire

III.1 Paramètre d'états

Ensemble des grandeurs physiques qui permettent de décrire l'état d'un système thermodynamique. Généralement un petit nombre de paramètres est suffisant (T, P, V, n).

III.2 Extensivité, intensivité

Une grandeur est dite **extensive** si lorsque la taille du système est multiplié par λ , cette grandeur est aussi multipliée par λ : masse, volume par exemple.

Une grandeur est dite **intensive** si elle ne varie pas lorsque le système voit sa taille augmenté. C'est une grandeur qui est définie localement (température, pression).

Ce type de raisonnement peut aider à vérifier les résultats par homogénéité, en effet :

$$\text{extensif} = \text{intensif} \times \text{extensif} \text{ ex : } n = c \times V$$

III.3 Équation d'état

Relation entre les paramètres d'état du système. Les équations qui décrivent les gaz parfait et de Van der Waals ou les phases condensées en sont des exemples.

III.4 Équilibre thermodynamique

L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque les paramètres d'état sont **stationnaires**, les **flux** entre l'intérieur et l'extérieur du système sont **nuls**.

III.5 Transformation

Un système thermodynamique subit une transformation lorsqu'il passe d'un état d'équilibre à un autre en suivant un chemin particulier.

La transformation est **élémentaire** si les deux états d'équilibre sont infiniment proche.

Elle est **quasistatique** si elle amène le système d'un état d'équilibre à un autre par une succession de transformations élémentaires. P et T sont alors définie tout au long de la transformation.

Si elle n'est pas quasistatique, on dit qu'elle est **brutale**.

En pratique le système évolue de manière quasistatique si le processus imposé possède un temps caractéristique grand devant le temps de retour à l'équilibre.

Une transformation est **réversible** si elle est quasistatique et si le système est en équilibre avec l'extérieur tout au long de la transformation : très souvent : $T = T_{ext}, p = p_{ext}$

En fait si on respecte strictement ces conditions, le système n'évolue pas. Il faut donc : $T \approx T_{ext}$ et $p \approx p_{ext}$.

Critère pratique : réversible si quasistatique renversible ie si lors d'une modification infinitésimale des conditions extérieures on peut inverser la transformation en suivant le même chemin (**critère du film à l'envers**).

Critère mathématique : les équations qui décrivent le système sont invariantes par changement de t en $-t$.

Transformations particulières :

— Isotherme : $T = Cte$

— monotherme : $T_{ext} = Cte$

— adiabatique : $\delta Q = 0$. À chaque étape de la transformation (il est illusoire de faire une transformation adiabatique brutale). $Q = 0$ n'est pas une transformation adiabatique.

— isobare : $P = Cte$

— monobare : $P_{ext} = Cte$

— isochore $V = Cte$

IV. Principe d'uniformisation et principe zéro

Principe d'uniformisation : Lorsque l'on laisse un système isolé évoluer, l'expérience montre qu'il tend vers un état d'équilibre où T , p et n^* sont les mêmes en tout point.

Rem : principe connu des hommes préhistoriques pour faire la soupe. Il suffit de mettre des cailloux chauffés dans une peau de bête contenant de l'eau.

Principe zéro : Il existe pour tout système macroscopique une grandeur appelée **température** qui en l'absence d'intervention extérieure tend à prendre la même valeur pour tous les corps en contact, quelle que soit leur état physique.

V. Premier principe

V.1 Énoncé

Il énonce simplement la conservation de l'énergie.

À tout système, on peut associer une grandeur notée U , appelée énergie interne et qui possède les propriétés suivantes :

1. U est une **fonction d'état** (sa variation ne dépend que de l'état final et de l'état initial et non du chemin suivi).
2. U est extensive.
3. Entre deux états d'équilibre, la variation d'énergie interne s'exprime sous la forme suivante :

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_{pext} = Q + W$$

Où E_c est l'énergie cinétique du système, E_{pext} l'énergie potentielle due aux forces extérieures qui s'applique au système, W le travail des forces non conservatives reçu par le système, Q la chaleur reçue par le système. On rappelle que Q et W sont positifs quand ils sont effectivement reçus. Dans les cas traités en thermodynamique, la variation de l'énergie cinétique est négligeable, de même pour l'énergie potentielle.

Le premier principe peut alors s'écrire :

$$\Delta U = Q + W$$

Sur une transformation élémentaire :

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

U étant une fonction d'état, on peut choisir le chemin qui nous arrange pour calculer sa variation à partir du moment où l'on respecte l'état initial et l'état final.

V.2 Expression du travail

Très souvent il se résume à celui des forces de pression. Dans un cas quelconque :

$$W = - \int_1^2 p_{ext} dV \text{ où } p_{ext} \text{ est la pression qui s'exerce sur la frontière entre l'extérieure et le système}$$

Remarque : écrire $\delta W = -p_{ext} dV$ n'a aucun sens puisque si la transformation n'est pas une suite de transformations élémentaires.

Si elle est quasistatique (et de manière rigoureuse mécaniquement réversible, mais cet argument est peu utilisé) alors :

$$p = p_{ext} \text{ et } W = - \int_{V_{\text{sys}}} p dV$$

V.3 Transfert thermique ou chaleur

Définition : il s'agit de l'énergie transférée qui n'est pas du travail :

$$Q = \Delta U - W$$

Au niveau microscopique, elle se transfère par choc entre molécule, c'est un transfert désordonné d'énergie.

L'égalité précédente permet (ie le premier principe) de calculer Q. Il suffit de calculer ΔU puis W, on en déduit Q.

V.4 Enthalpie

Par définition :

$$H = U + pV$$

On montre que :

$$dH = C_p dT \text{ avec } C_p \text{ capacité thermique à pression constante}$$

Pour un gaz parfait.
et

$$dH = cdT \text{ pour une phase condensée}$$

C'est une grandeur qui apparaît naturellement quand on étudie les machines thermiques.

V.5 Relation de Mayer

Pour un gaz parfait :

$$C_p - C_v = nR$$

En définissant $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ alors :

$$C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \text{ et } C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

V.6 Relation de Laplace

Sur une adiabatique réversible :

$$PV^\gamma = Cte$$

V.7 Détente de Joule-Gay Lussac, détente de Joule-Thomson

Revoir les détentes de Joule-Gay Lussac : $\Delta U = 0$ même si le gaz est réel. De Joule Thomson $\Delta H = 0$ même si le gaz est réel.

VI. Second Principe

VI.1 Thermostat

On appelle thermostat un système qui impose sa température au système étudié. Sa température reste constante lorsqu'il échange de la chaleur avec le système. on dit qu'il joue le rôle de source de chaleur pour le système. Il est en évolution réversible ($T = Cte$ et variation de volume faible).

VI.2 Énoncé

Il existe une fonction, notée S appelée entropie qui possède les propriétés suivantes :

1. S est extensive.
2. S est une fonction d'état.
3. Pour un système fermé en contact avec un thermostat, la variation d'entropie entre deux états d'équilibre s'écrit :

$$\Delta S = S_e + S_c$$

S_e est l'entropie échangée avec le thermostat, on la calcule sur le chemin réel suivi :

$$S_e = \int \frac{\delta Q}{T_{th}}$$

T_{th} est la température de la frontière thermostat-système, en général c'est simplement celle du thermostat.

Le second terme S_c est appelé entropie créée. Il est positif ou nul. Pour une évolution réversible $S_c = 0$.

Sur une transformation élémentaire :

$$\delta S = \frac{\delta Q}{T_{th}} + \delta S_c$$

L'entropie est une **fonction caractéristique**. Si on connaît $S(U, V)$, on peut obtenir T , p et la fonction d'état (voir paragraphes suivants).

VI.3 Température et pression thermodynamiques

La température thermodynamique est définie par :

$$\frac{1}{T_{th}} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V$$

Elle s'identifie à la température mesurée.

La pression thermodynamique est définie par :

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U$$

VI.4 Identités thermodynamiques

Première identité thermodynamique :

$$dU = TdS - pdV$$

Deuxième identité thermodynamique :

$$dH = TdS + VdP$$

VI.5 Bilan d'entropie

1. On calcule ΔS grâce à S qui est donnée.
2. On calcule l'entropie échangée S_e (Q est obtenue grâce au premier principe).
3. On en déduit $S_c = \Delta S - S_e$

Remarque : éviter les calculs inutiles. Si on sait que l'évolution est réversible alors $S_c = 0$, si la transformation est adiabatique $S_e = 0$.

VI.6 Signification de l'entropie

L'entropie mesure le manque d'information sur le système.

Par exemple mettre un sucre dans son café crée de l'entropie. En effet initialement il y a du sucre solide et du café chaud de l'autre. Du point de l'information, on sait où se trouve les molécules de sucre et les molécules d'eau (le café est assimilé à l'eau).

Lors du mélange, on possède moins d'information sur la position des molécules d'eau et de sucre. L'entropie a augmenté.

VI.7 Expression pour un système isolé

Considérons un gaz dans une enceinte, chaque atome occupe un volume V . On peut alors découper l'enceinte en case de volume V , on compte alors le nombre de façon de mettre les molécules de gaz dans les cases. On note Ω ce nombre qui est le nombre de configuration du système. Si $\Omega = 1$ le système est parfaitement connu et son entropie est nulle.

Pour un système isolé, Boltzmann a postulé que :

$$S = k_b \ln(\Omega)$$

Cette formule permet de reconstruire toute la thermodynamique à partir de l'étude de la matière à l'échelle microscopique.

VII. Transition de phase : cf cours de spé sur les transitions de phase

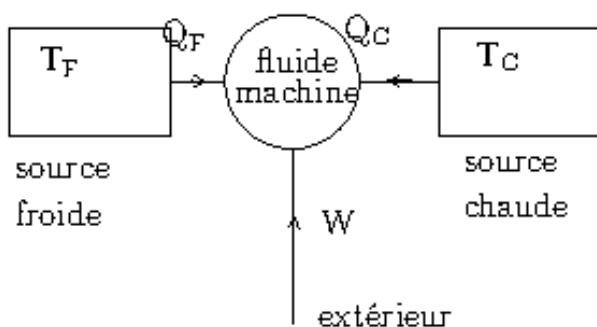
VIII. Machines thermiques

VIII.1 Pseudo-source de chaleur

Il s'agit d'un thermostat dont la température est constante uniquement sur un intervalle de temps t à $t + dt$. Au bout de dt , la température devient $T + dT$.

VIII.2 Principe de fonctionnement

Une machine thermique fonctionne grâce à un fluide qui circule à l'intérieur en effectuant un cycle. **C'est ce fluide qui est le système** (fluide frigorigère, air et essence dans un moteur de voiture, mélange eau/glycol dans certaine pompe à chaleur. La machine ne sert finalement qu'à récupérer une partie du flot d'énergie qui s'écoule naturellement d'une source chaude vers une source froide (moteur) ou à inverser le flux (frigopompe).



Il faut au moins deux thermostats : un cycle moteur monotherme est impossible (impossibilité du mouvement perpétuel de deuxième espèce).

VIII.3 Écriture des deux principes

En indiquant F pour la source froide et C pour la source chaude, les machines thermiques fonctionnant de manière cyclique :

$$\Delta U = W + Q_C + Q_F = 0$$

$$\Delta S = \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} + S_c$$

Puisque S_c est positive, on en déduit l'inégalité de Clausius :

$$\boxed{\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} < 0}$$

VIII.4 Rendement maximal, théorème de Carnot

Par définition le rendement est :

$$\rho = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie dépensée}}$$

Pour un moteur, $-W$ est l'énergie utile (W est ce qui est reçu par le fluide circulant dans le moteur, on souhaite fournir le travail à l'extérieur), Q_C l'énergie dépensée (de manière pratique en brûlant du carburant).

On obtient alors avec les relations précédentes :

$$\boxed{\rho < 1 - \frac{T_F}{T_C}}$$

Le rendement maximal est obtenu pour un fonctionnement réversible (rendement de Carnot), il est indépendant de la nature du fluide. On voit donc que la création d'entropie peut être vue de manière pratique reliée à une baisse de rendement.

Pour les récepteurs, on définit plutôt l'efficacité de manière analogue si ce n'est qu'elle peut être supérieure à 1.

ANNEXE

IX. Gaz réel : équation de Van der Waals

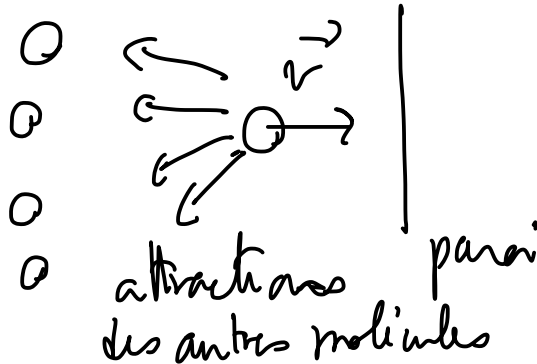
Il s'agit de modifier l'équation des gaz parfaits pour prendre en compte deux phénomènes : le volume des molécules n'est pas nul, l'interaction entre particules n'est pas nulle.

IX.1 Covolume

On note b le covolume du gaz, c'est à dire le volume occupé par une mole de gaz en empilement compact. À pression infinie, toutes les molécules doivent se retrouver les unes sur les autres donc :

$$P(V - nb) = nRT$$

IX.2 Pression moléculaire



La force attractive entre molécules diminue la pression cinétique lors d'un choc contre une paroi ou une autre molécule.

$$P = P_c + P_m, \text{ avec } P_m \text{ la pression moléculaire } P_m = -\frac{n^2 a}{V^2} < 0 \text{ et } P_c = \frac{nRT}{V - nb}$$

a est lié à u_0 , les termes au carré correspondent au fait que l'on compte les interactions des particules deux à deux.

On obtient alors :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \text{ Équation de Van der Waals}$$

X. Coefficients thermoélastiques

X.1 définition

Pour un gaz parfait, De Van Waals ou une phase condensée (cf II), on définit les coefficients thermoélastiques :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \text{ coefficient de compressibilité isotherme}$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ coefficient de dilatation isobare}$$

X.2 Équation d'état d'une phase condensée

Autour d'un volume V_0 , d'une température T_0 et d'une pression P_0 , on peut écrire :

$$V - V_0 = \frac{\partial V}{\partial T} dT + \frac{\partial V}{\partial P} dP = \alpha V_0 (T - T_0) - \chi_T V_0 (P - P_0)$$

En utilisant la définition des coefficients thermoélastiques.

Ainsi pour l'eau : $\alpha = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et $\chi_T = 4,4 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$

La valeur de χ_T explique une partie de l'élévation des océans due au réchauffement climatique (environ 15 cm).