Cours 2 – 14/2/2012

1. 1er principe de la thermodynamique
2. Conservation de l'énergie
3. Enthalpie
4. Loi de Boyle-Mariotte
5. Equation d'état des gaz parfaits (GP)
6. Coefficients thermoélastiques
7. Composition d'un système en phase gazeuse

Les 4 transformations de base

Les **transformations réelles**, généralement complexes, peuvent se décomposées en une succession de transformations élémentaires :

Transformation ***« isobare »***

La **pression** du système reste constante lors de la transformation.

Transformation ***« isochore »*** $W = 0$

Le **volume** du système reste constant lors de la transformation.

Transformation ***« isotherme »***

La **température** du système reste constante lors de la transformation.

Transformation ***« adiabatique »***

Aucune chaleur n'est échangée avec l'extérieur $Q = 0$

(transformation rapide et/ou calorifugée)

L'intérêt de ces transformations : Expression simple de W, ou de Q, ou de $W+Q$.

1er principe de la thermodynamique

Le premier principe postule que ΔU est la variation d'une fonction d'état appelée "énergie interne" **et notée *U*.**

L'énergie se conserve, la perte d'énergie n'existe pas.

Considérons un système physique qui passe de l'état *i* à l'état *f*:

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

Une variation d'énergie interne est due à une apparition de chaleur et/ou de travail

1er principe de la thermodynamique

Sous forme infinitésimale :

$$\mathbf{d}U = \delta W + \delta Q$$

Principe de la conservation de l'énergie

dU, δW et δQ sont respectivement la variation d'énergie interne du système considéré, le travail et la chaleur reçus par le système.

- $\delta Q > 0$: le système "reçoit" la quantité de chaleur $|\delta Q|$.
- $\delta Q < 0$: le système "fournit" (ou perd) la quantité de chaleur $|\delta Q|$.

1er principe de la thermodynamique

- L'énergie interne U d'un système est une **fonction d'état:**

  $\Rightarrow$ indépendante du chemin suivi, elle ne dépend que de E_i et E_f

- W_1 ou W_2 n'a aucun sens (contrairement à W_{12}) , W n'est pas une fonction d'état (un corps ne possède pas un travail). Idem pour la chaleur Q.

- Pour 2 transf. successives 1-2 puis 2-3 alors: $\Delta U_{13} = \Delta U_{12} + \Delta U_{23}$

- Pour un système isolé (1 phase): $\Delta U = 0$

1er principe de la thermodynamique

$$\Delta \boldsymbol{U} = \boldsymbol{Q} + \boldsymbol{W}$$

- Transf. *adiabatique* ($Q_{12} = 0$) , on aura toujours: $\Delta U_{12} = W_{12}$

- Transf. *isobare*: $W_{12} = \int_1^2 -P dV$ $\quad W = - P(V_2 - V_1)$

- Transf. à *volume constant* (cas d'un réacteur fermé):

  $dV = 0 \quad \rightarrow \quad \delta W = 0$

  $dU = \delta W + \delta Q \quad \rightarrow \quad dU = \delta Q_V$

  $\boldsymbol{\Delta U = Q_V}$ $\qquad$ Q_V : *échange de chaleur à V cst*

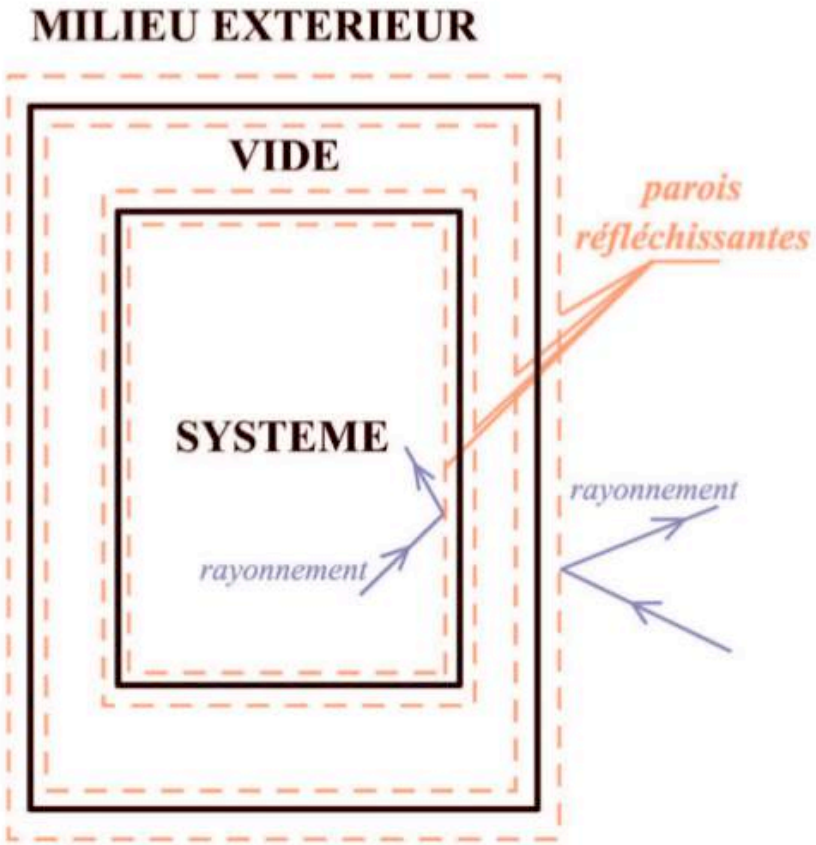
Application importante : calorimétrie a volume constant

Pour mesurer Q_V: mettre le système considéré dans une boîte étanche (nombre N de molécules cst) et rigide (V cst).

• Contrôler de manière précise l'énergie que l'on injecte dans le système. Les calorimètres modernes utilisent le chauffage par effet Joule :

$$Q = R.I^2.\Delta T$$

• S'assurer que l'énergie introduite ne s'échappe pas vers le milieu extérieur → espace vide autour du système (évite la convection, et la conduction), et les parois sont adiabatiques et réfléchissantes (évite le rayonnement)



Conservation de l'énergie

U est une **variable extensive** ($\propto m$)

Soit un système {S, Σ}, d'énergie totale U, formé des 2 sous-systèmes disjoints, S et Σ. Soient U_S et U_Σ les énergies internes de S et Σ.

$$\boldsymbol{U = U_S + U_\Sigma}$$

La conservation de l'énergie totale est une conséquence du premier principe.

Si {S, Σ} est isolé, et s'il passe de l'état $\{S_1 , \Sigma_1\}$ a l'état $\{S_2 , \Sigma_2\}$:

$$\boldsymbol{U_2 = U_1}$$

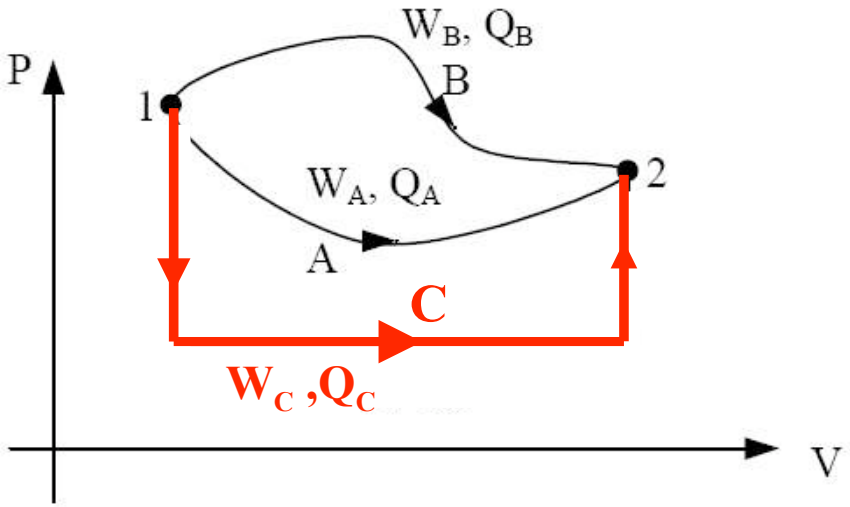
L'énergie totale est conservée

Dans les états $\{S_1 , \Sigma_1\}$ et $\{S_2 , \Sigma_2\}$, l'énergie peut se répartir différemment entre les deux sous systèmes.

$$\boldsymbol{W_2 + Q_2 = W_1 + Q_1}$$

Implications

Evaluation de ΔU_{12} pour une transformation compliquée



$$\Delta U_{1A2} = \Delta U_{1B2} = U_2 - U_1$$

Il n'est pas nécessaire de connaître
dans les détails une transformation compliquée,
il suffit de connaître précisément
l'état initial et l'état final.

Utilisation du chemin C $\Delta U_{1C2} = U_2 - U_1$

(succession de transformations élémentaires : isochore + isobare + isochore)

Exercice 1: Chaleurs et travaux échangés avec l'extérieur

On effectue de 3 manières différentes, une compression qui amène du diazote N_2 (~air) de l'état 1 à l'état 2.

État 1 : $P_1 = P_0 = 1$ bar et $V_1 = 3\ V_0$

État 2 : $P_2 = 3\ P_0$ et $V_2 = V_0 = 1$ litre

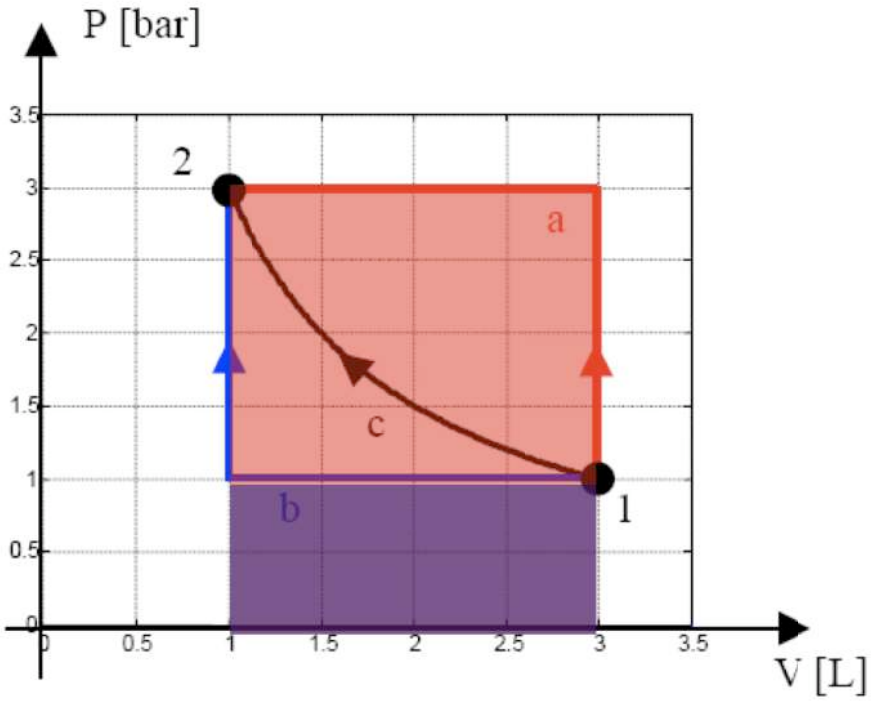
La 1ère transformation est isochore puis isobare.

La 2ème transformation est isobare puis isochore.

La 3ème transformation est isotherme ($PV = C^{te}$).

1. **Représenter les 3 transformations en coordonnées de Clapeyron.**
2. **Sachant que $\Delta U = C_V\ \Delta T$ (gaz parfait) , calculer ΔU (variation d'énergie interne entre les états 1 et 2).**
3. **Calculez les travaux échangés dans les 3 cas. Déduisez-en les chaleurs échangées : sont-elles reçues ou évacuées ?**

1.1



1ère a (isochore puis isobare)

2ème b (isobare puis isochore)

3ème c (isotherme $PV = C^{te}$)

1.2 ΔU ne dépend pas du chemin suivi, donc ΔU peut être calculée sur l'isotherme (c).

Pour un gaz parfait $\Delta \boldsymbol{U} = \boldsymbol{C_V}\, \boldsymbol{\Delta T}$ et sur (c) $\Delta T = 0$, on en déduit : **$\Delta U = 0$ J**

1.3

$W_{1a2} = 600$ J

$W_{1b2} = 200$ J

$W_{1c2} = \int_1^2 -PdV = 329$ J

1er principe : $\Delta U_{12} = W_{12} + Q_{12}$ $\qquad Q_{12} = \Delta U_{12} - W_{12}$

$Q_{1a2} = - W_{1a2} = - 600$ J

$Q_{1b2} = - W_{1b2} = - 200$ J

$Q_{1c2} = - W_{1c2} = - 329$ J

$Q < 0$
donc chaleurs évacuées

Exercice 2 Élévation de température d'un tube de mercure retourné plusieurs fois

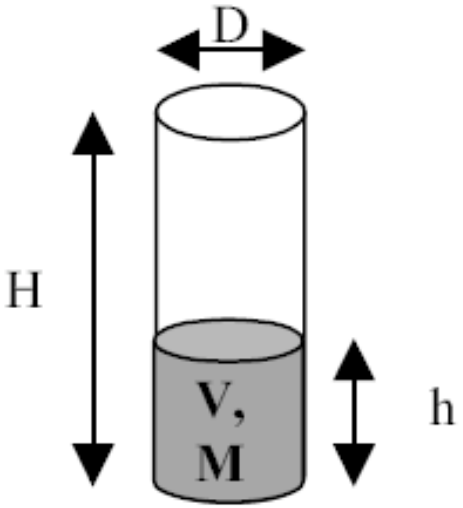
Un tube cylindrique de verre calorifugé a un diamètre $\boldsymbol{D = 3\ cm}$, une hauteur $H = \mathbf{1,1\ m}$ et contient une masse $M = \mathbf{1\ kg}$ de mercure à la température T (masse volumique $\rho=13600 kg.m^{-3}$, chaleur massique $\boldsymbol{C = 138\ J.kg^{-1}}$).

Le tube étant vertical, on le retourne 50 fois et on constate que la température du mercure s'est élevée de $\Delta \boldsymbol{T}$.

1. **Calculez le travail développé par la masse *m* du mercure (on donne l'accélération due à la pesanteur $g\sim9,81 ms^{-2}$).**
2. **Calculez alors la variation d'énergie interne du mercure.**
3. **Calculez la variation de température ΔT sachant que tout le travail a servi à échauffer le mercure.**

Correction de l'exercice 2

2.1 Travail



$W = M \,.\, g \,.\, (H - h) \,.\, 50$ Travail des forces de pesanteur

Calcul de h : $M = \rho \,.\, V$

$= \rho \,.\, S \,.\, h$

$= \rho.\pi.(D/2)^2.\, h$

donc $$h = \frac{M}{\rho\pi\left(\frac{D}{2}\right)^2} = \frac{4M}{\rho\pi D^2}$$

A.N. $$h = \frac{4 \times 1}{13600.\pi.\left(3.10^{-2}\right)^2} = 0{,}104m$$

A.N. Travail des forces de pesanteur $W = 1 \,.\, 9{,}81 \,.\, (1{,}1 - 0{,}104) \,.\, 50$ $W = 489$ J

Correction de l'exercice 2

2.2 Variation d'énergie interne

1er principe : $\Delta U = W + Q$ or le tube cylindrique est calorifugé : $Q = 0$

donc : $\Delta U = W$ $\boxed{\Delta U = 489 \text{ J}}$

2.3 Variation de température ΔT

Le travail des forces de pesanteur s'est transformé en chaleur grâce aux frottements (viscosité du mercure).

Attention : cette chaleur reçue par le mercure n'est pas une chaleur échangée avec l'extérieur ($Q = 0$).

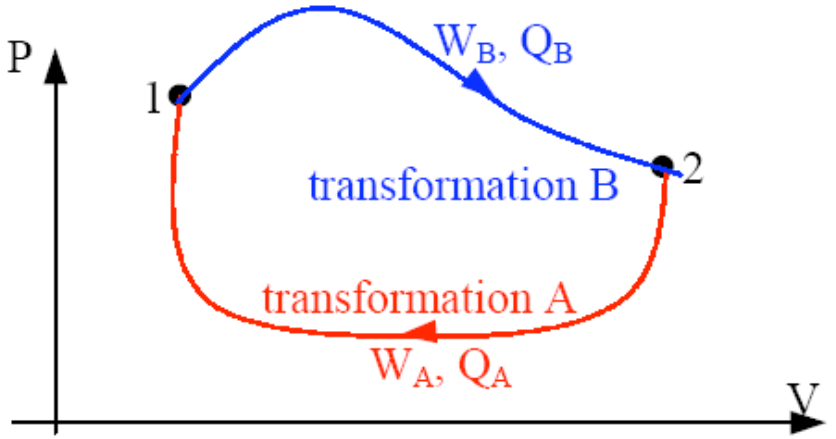
On a finalement $W = Q_{\text{frottement}} = M \,.\, C \,.\, \Delta T$

$$\Delta T = \frac{W}{MC} \qquad \text{A.N.} \quad \Delta T = \frac{489}{1 \times 138} = 3,54 K$$

Implications

Importance des cycles : effectuer un cycle est le seul moyen d'avoir un fonctionnement périodique d'une machine.

Un cycle est composée de 2 transformations au minimum



$$\Delta U_{cycle} = U_{final} - U_{initial} = U_1 - U_1 = 0$$

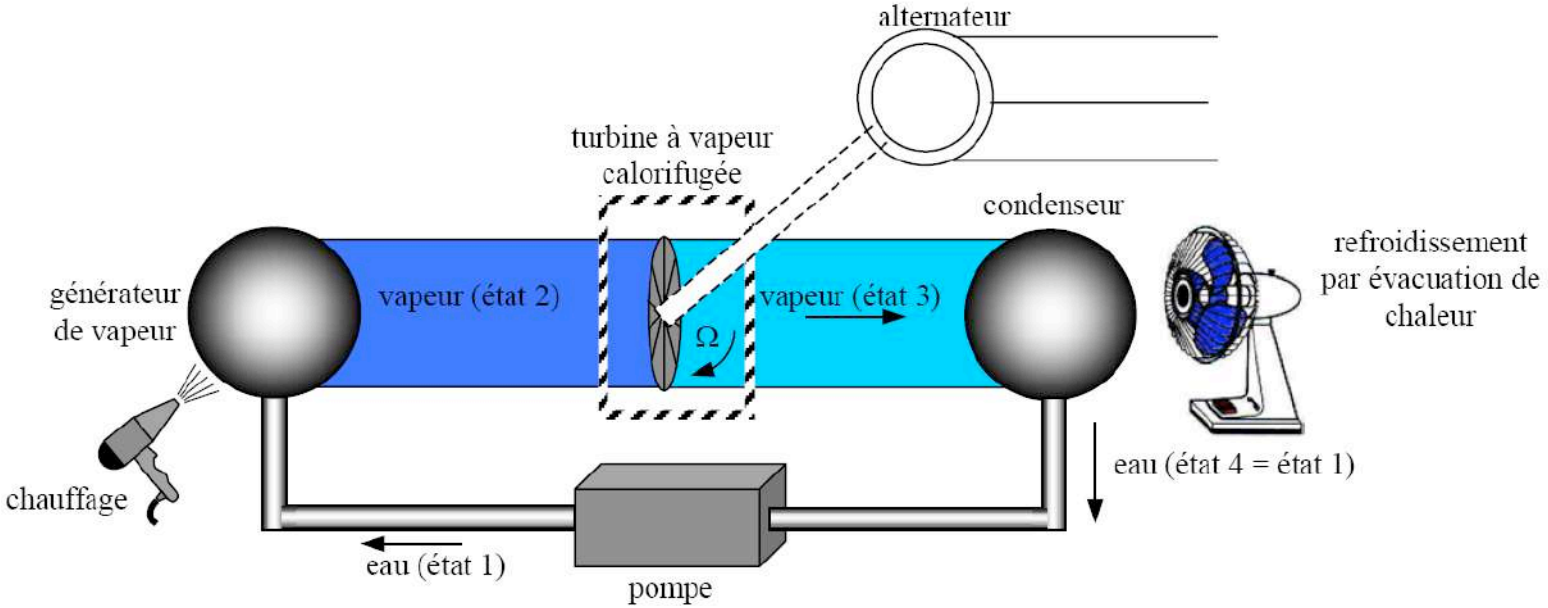
$$\boxed{\Delta U_{cycle} = 0}$$

$$\boxed{\Delta U_{cycle} = \Delta U_{1B2} + \Delta U_{2A1} = W_B + Q_B + W_A + Q_A = 0}$$

Remarque : $\Delta U = 0$ pour les transformations cycliques

$\Delta U = 0$ pour les transformations isolées (aucun échange avec l'extérieur)

Exercice 3 Puissance d'une turbine à vapeur



Le cycle décrit par M=1kg d'eau est le suivant:

Le générateur de vapeur (parois indéformables) fournit $Q_{gén}$=2800kJ/kg de chaleur à l'eau qui se transforme alors en vapeur sous pression.

Une valve de sortie du générateur de vapeur s'ouvre, la vapeur entraîne alors une turbine calorifugée, fournissant ainsi un travail extérieur.

Cette vapeur, une fois son travail fourni, est récupérée dans un condensateur (parois indéformables) qui la transforme à nouveau en eau grâce au refroidissement qui s'y opère.

Cette vapeur liquéfiée (eau liquide) a cédé à l'extérieur (air ambiant) une quantité de chaleur de Q_{cond}=1200kJ/kg. L'eau a donc finalement décrit un cycle de transformations.

Exercice 3

3.1 A l'aide du 1er principe, calculez la variation d'énergie interne massique $(U_2 - U_1)/M$ et $(U_4 - U_3)/M$.

3.2 Sachant que l'eau décrit un cycle, déduisez-en la variation d'énergie interne massique $(U_3 - U_2)/M$ et le travail massique W_{23}/M qui est fourni à la turbine.

3.3 La turbine entraînant l'alternateur possède dans ce cas un débit massique q_{turb}= 4kg/s . Calculez la puissance P développée par la turbine.

Exercice 3 Puissance d'une turbine à vapeur

3.1 A l'aide du 1er principe, calculez la variation d'énergie interne massique $(U_2 - U_1)/M$ et $(U_4 - U_3)/M$.

$$\Delta U_{12} = Q_{12} + W_{12}$$

Or les parois du générateur de vapeur sont indéformables
donc $\Delta V = 0$ donc pas d'échange de travail avec l'extérieur $W_{12} = 0$

$$\Delta U_{12} = Q_{12} = + M \,.\, Q_{gén} \qquad \frac{\Delta U_{12}}{M} = Q_{gén} = 2800 kJ / kg$$

Chaleur reçue

$$\Delta U_{34} = Q_{34} + W_{34}$$

Or les parois du condensateur sont indéformables
donc $W_{34} = 0$

$$\Delta U_{34} = Q_{34} = - M \,.\, Q_{cond} \qquad \frac{\Delta U_{34}}{M} = -Q_{cond} = -1200 kJ / kg$$

Chaleur cédée

Exercice 3 Puissance d'une turbine à vapeur

3.2 Sachant que l'eau décrit un cycle, déduisez-en la variation d'énergie interne massique $(U_3 - U_2)/M$ et le travail massique W_{23}/M qui est fourni à la turbine.

$$\Delta U_{cycle} = \Delta U_{12} + \Delta U_{23} + \Delta U_{34} = 0$$

donc $$\frac{\Delta U_{23}}{M} = \frac{-\Delta U_{12} - \Delta U_{34}}{M} = -2800 + 1200 = -1600 kJ / kg$$

$$\Delta U_{23} = Q_{23} + W_{23}$$

Or les parois de la turbine sont calorifugée $Q_{23} = 0$

donc $\Delta U_{23} = W_{23}$ $$\frac{W_{23}}{M} = \frac{\Delta U_{23}}{M} = -1600 kJ / kg$$

Exercice 3 Puissance d'une turbine à vapeur

3.3 La turbine entraînant l'alternateur possède dans ce cas un débit massique q_{turb}= 4kg/s . Calculez la puissance P développée par la turbine.

On connaît:

- le travail massique qui est fourni à la turbine : W_{23}/M
- le débit massique de la turbine : q_{turb}

Utilisons une équation au dimension pour trouver l'expression de P :

$$P = \frac{Energie}{Temps} = \frac{Energie}{Masse} \times \frac{Masse}{Temps}$$

Donc $$P_{23} = \frac{W_{23}}{M} \times q_{turb}$$

A.N. $P = 4 \,.\, 1600\ 10^3$

$P = 6{,}4$ MW

Enthalpie

Evolution à pression constante (transformation isobare)

Pour étudier l'évolution d'un système à P cte, nous introduisons la fonction d'état appelée *enthalpie*.

***"L'enthalpie"* est une grandeur extensive notée *H*.**

$$H = U + PV \qquad [J]$$

L'enthalpie est une fonction d'état.

Enthalpie

Lors d'une transformation quasi statique la variation de H s'écrit:

$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}P.$ $\qquad (H = U + PV)$

Dans le cas fréquent où $P_{\text{ext}} = P$, on a:

$\mathrm{d}U = \delta W + \delta Q \qquad$ avec $\delta W = -P\mathrm{d}V \qquad \Rightarrow \qquad \mathrm{d}H = \delta Q + V\,\mathrm{d}P$

Si le système évolue **à pression constante,** $\mathrm{d}P = 0$ (réacteur ouvert):

$Q_P = \Delta H$

La chaleur dégagée à pression constante (la pression atmosphérique par exemple pour une réaction chimique) est égale à la variation d'enthalpie du système et à les propriétés d'une fonction d'état.

Chaleur latente

Dans les processus avec **changement de phase** si la P est fixée T l'est aussi; l'apport de chaleur sert à faire passer une fraction du corps d'une phase à l'autre.

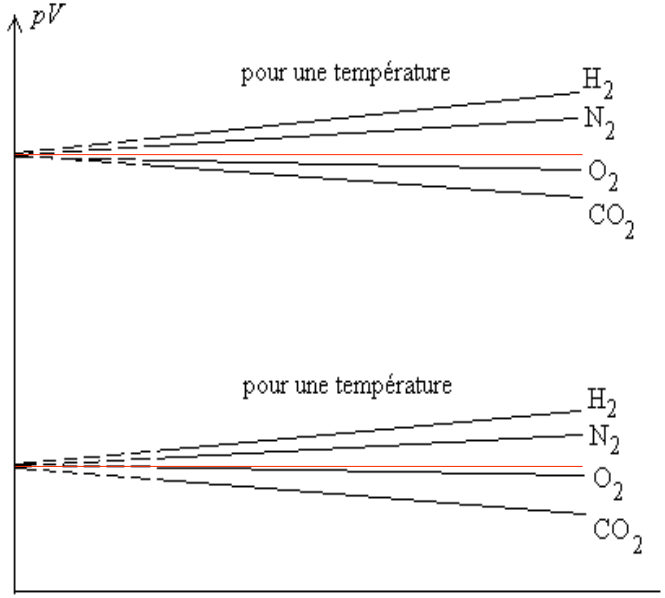
La chaleur latente de changement de phase = la différence d'enthalpie du système entre la phase finale et initiale du changement d'état rapportée à l'unité de masse:

$$L = \frac{H_2 - H_1}{m} \qquad [\mathrm{J.kg^{-1}}]$$

Propriétés thermoélastiques des gaz parfaits: loi de Boyle-Mariotte

- Gaz parfait: gaz ayant, quelle que soit P, le comportement de tout gaz réel à pression nulle est appelée gaz parfait.

- Soit l'isotherme d'un gaz réel en coord. d'Amagat $\{PV(P)\}$, T quelconque.
- Alors gaz parfait si:
  - Molécules du gaz parfait = gaz réel
  - Isotherme T du gaz parfait = droite // à l'axe P
  - $\lim_{p\to 0}(PV)$ à la même valeur pour une T fixée. Cette limite est indépendante du gaz considéré.



$$PV = rT$$

Equation d'état des gaz parfaits

- Valable en toute rigueur à $P = 0$; s'applique avec des précisions très satisfaisantes jusqu'à P de quelques atm. pour les gaz réel.

- Loi de *Boyle-Mariotte* = loi de *Gay-Lussac* + loi de *Charles*

- Loi de *Gay-Lussac* : à pression constante, le volume d'un gaz est proportionnel à la température.

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0}$$

- Loi de *Charles* : à volume constant, la pression d'un gaz est proportionnelle à la température.

$$\frac{P}{P_0} = \frac{T}{T_0}$$

Equation d'état des gaz parfaits

- $R \propto m$ ou quantité de matière (produit extensif)

$$PV = nRT$$

- n est le nombre de moles
- R: constante des gaz parfaits, $R = 8{,}314$ J.mol^{-1}.K^{-1}

- Loi d'Avogadro: dans les mêmes conditions de T et P, deux GP ont le même nbre de mol par unité de V

Echelle légale de température

- Le Kelvin (1954, adopté en 1967 par le Comité International des Poids et Mesures) est défini de la manière suivante :
  - Le thermomètre de référence est le thermomètre à gaz parfait
  - La grandeur thermométrique est le produit PV
  - La fonction monotone est linéaire soit $PV = nRT$

- R déterminée à partir d'un point fixe de référence (celui de l'équilibre des trois phases solide, liquide et gazeuse du corps pur H_2O: point triple de l'eau). On a donné la valeur 273,16 à la température.
- A $T = 273.16$ K, pour 1 mole, par extrapolation jusqu'à la $P = 0$ des isothermes des gaz réels: $PV = 2271{,}1$ joules.
- Il suit que $R = 2271{,}1/273{,}16 = 8{,}314$ U.S.I.

Coefficient thermoélastique

- Coefficient de dilatation (à pression constante): $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

- Coefficient thermoélastique: $\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

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

Coefficient thermoélastique pour un GP

- Coefficient de dilatation (à pression constante):

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{P}{rT}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{rT}{P}\right) = \frac{1}{T}$$

- Coefficient thermoélastique

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{V}{rT}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{rT}{V}\right) = \frac{1}{T}$$

- Coefficient de compressibilité isotherme:

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{P}{rT}\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{rT}{P}\right) = \frac{1}{P}$$

Capacité calorifique et chaleur spécifique à V cst

- Capacité calorifique à V cst = $\lim_{\Delta T \to 0} \frac{Q_v}{\Delta T} = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta U}{\Delta T}$ (extensive)

- Chaleurs spécifiques à V cst: grandeurs intensives

  Chaleur spécifique molaire [J.mol^{-1}.K^{-1}]: $C_V = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

  Chaleur spécifique massique [J.kg^{-1}.K^{-1}]: $c_V = \frac{1}{m}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

- Pour un GP monoatomique: $U = \frac{3}{2} nRT \quad \Rightarrow$

$$C_V = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}R$$

$$c_V = \frac{1}{m}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}n\frac{R}{m}$$

U* d'un G.P. ne dépend que de *T ($1^{\text{ère}}$ loi de Joule)

Capacité calorifique et chaleur spécifique à V cst

- Capacité calorifique à V cst = $\lim_{\Delta T \to 0} \frac{Q_v}{\Delta T} = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta U}{\Delta T}$ (extensive)

- Chaleurs spécifiques à V cst: grandeurs intensives

  Chaleur spécifique molaire [J.mol^{-1}.K^{-1}]: $C_V = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

  Chaleur spécifique massique [J.kg^{-1}.K^{-1}]: $c_V = \frac{1}{m}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

- Pour un GP monoatomique: $U = \frac{3}{2} nRT \quad \Rightarrow$

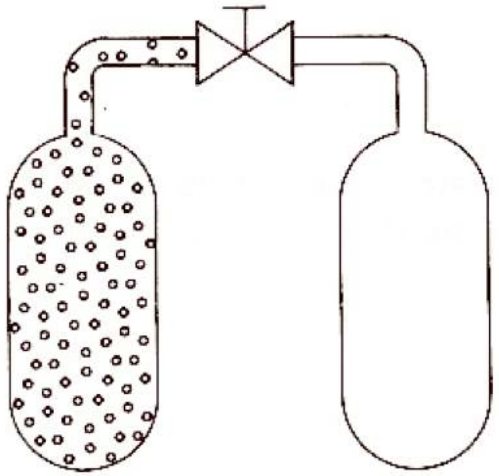
$$C_V = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}R$$

$$c_V = \frac{1}{m}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}n\frac{R}{m}$$

U* d'un G.P. ne dépend que de *T ($1^{\text{ère}}$ loi de Joule)

Détente dans le vide

Détente de Joule: initialement, le gaz est dans la bouteille de gauche, la bouteille de droite étant vide.
On ouvre le robinet, le gaz remplit alors les 2 compartiments.
Les bouteilles étant rigides, le travail des forces de pression extérieure est nul : $\boldsymbol{W = 0}$



$$\Delta U = Q = U_2 - U_1$$

Si on suppose de plus que le système est un G.P. et que les parois sont adiabatiques, alors : $U_2 - U_1 = 0$

et, comme pour un G.P., *U* ne dépend que de *T*: $T_2 = T_1$

La détente dans le vide n'a pas provoqué d'échauffement du G.P.

Capacité calorifique et chaleur spécifique à *P* cst

- Capacité calorifique à *P* cst = $\lim_{\Delta T \to 0} \frac{Q_P}{\Delta T} = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta H}{\Delta T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$ (extensive)

- Chaleurs spécifiques à *P* cst: grandeurs intensives

  Chaleur spécifique molaire [J.mol^{-1}.K^{-1}]: $C_P = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$

  Chaleur spécifique massique [J.kg^{-1}.K^{-1}]: $c_P = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$

Pour un GP monoatomique

$$U = \frac{3}{2} nRT$$

- L'expression de l'enthalpie: $H = U + PV = \frac{3}{2} nRT + nRT = \frac{5}{2} nRT$
- La chaleur spécifique molaire, *P* cte: $C_p = \frac{5}{2} R$
- La chaleur spécifique molaire, *V* cte: $C_v = \frac{3}{2} R$
- Relation de Mayer: $R = C_P - C_V$

Pour un liquide ou solide

- Peu ou pas d'influence de la pression: $\Delta U = \Delta H$

- Influence de *T,* identique à un GP sauf que $c_p = c_v$

$$\Rightarrow \quad Q_P = Q_V = m\int c dT$$

Transf. adiabatique d'un GP mono atomique

$\mathrm{d}U = \delta W + \delta Q$ *or* $\delta Q = 0$ (adiabatique) et $W_{12} = \int_1^2 -P dV$

$\rightarrow \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V = 0$ (1)

- $U = \frac{3}{2} nRT$ (1)
- $pV = nRT$ (2)
- $C_p - C_V = R$ (3) (avec $C_p = \frac{5}{2} R$ et $C_V = \frac{3}{2} R$)

(1) et (2) entraîne : $U = \frac{3}{2} pV$, d'où : $dU = \frac{3}{2} p.dV + \frac{3}{2} V.dp$

dans (1): $\frac{3}{2} p.dV + \frac{3}{2} V.dp + p.dV = \frac{5}{2} p.dV + \frac{3}{2} V.dp = 0$

Transf. adiabatique d'un GP mono atomique

On pose $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ qui est une constante , alors :

$\gamma . \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$ qui s'intègre en :

$\gamma \ln V + \ln p = C^{ste} \Rightarrow \ln(V^\gamma) + \ln p = \ln(p.V^\gamma) = C^{ste}$

d'où le résultat très important :

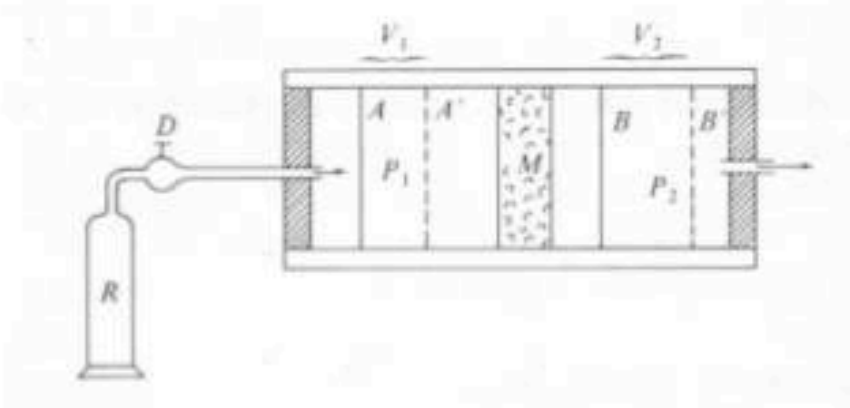
$$pV^\gamma = C^{ste}$$

qui peut aussi s'écrire d'après (2) :

$$T.V^{\gamma-1} = C_1^{ste} \quad \text{ou} \quad T^\gamma . p^{1-\gamma} = C_2^{ste}$$

Détente de Joule-Thompson d'un GP

On considère la détente de Joule-Thomson d'un gaz parfait. Un réservoir $\mathcal{R}$ de gaz comprimé débite dans un tube calorifuge par l'intermédiaire d'un détendeur D permettant de régler la pression P_1 à l'entrée. On oblige le gaz à traverser un milieu poreux M (coton, verre fritté, etc...) ; par effet de viscosité la pression diminue de façon continue pendant que le gaz se déplace dans M vers le compartiment de droite où la pression est P_2. On laisse s'établir un régime permanent d'écoulement avec P_1 et P_2 fixées. L'ensemble est calorifugé : la chaleur ne peut pas passer à travers les parois. On considère un volume V_1 de gaz situé à gauche de M.



Celui-ci se transforme ensuite en un volume V_2 situé à droite de M.

1. Calculer le travail W_1 reçu par cette quantité de gaz en amont de M et le travail W_2 reçu en aval.
2. Comparer alors $U_1 + P_1V_1$ et $U_2 + P_2V_2$.
3. En déduire la variation de température du gaz.

Détente de Joule-Thompson d'un GP

1. $W_1 = -\int P_{ext} dV = -P_1 \int_{V_1}^{0} dV$ donc $W_1 = +P_1 V_1$.
   $W_2 = -\int P_{ext} dV = -P_2 \int_{0}^{V_2} dV$ donc $W_2 = -P_2 V_2$.
2. $Q = 0$ de sorte que $\Delta U = W$. Soit encore $U_2 - U_1 = W_1 + W_2$ ce qui donne bien l'égalité : $U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2$.
   Une détente adiabatique irréversible d'un gaz comprimé à travers une paroi poreuse se fait avec conservation de l'enthalpie $H = U + PV$.
3. Le gaz est supposé parfait donc $U_1 = KnRT_1 + U_o$ où K vaut $3/2$ ou $5/2$ selon qu'il s'agit d'un gaz monoatomique ou diatomique et U_o est une constante additive. De plus $P_1 V_1 = nRT_1$. Ainsi l'égalité des enthalpies implique : $(K+1)nRT_1 = (K+1)nRT_2$ soit encore $T_1 = T_2$.

Transformations réversibles du GP

Type de transformation	Relations entre les variables	W_{12}	Q_{12}	ΔU_{12}	ΔH_{12}
Isobare P=cte ; dP=0 $P=P_1=P_2$	V / T = cte	$P(V_1-V_2)$	$C_p(T_2-T_1)$	$C_v(T_2-T_1)$	$C_p(T_2-T_1)$
Isochore V=cte ; dV=0 $V=V_1=V_2$	P / T = cte	0	$C_v(T_2-T_1)$	$C_v(T_2-T_1)$	$C_p(T_2-T_1)$
Isotherme T=cte ; dT=0 $T=T_1=T_2$	PV = cte	$nRT.\ln(P_2/P_1)$ $nRT.\ln(V_1/V_2)$	$nRT.\ln(P_1/P_2)$ $nRT.\ln(V_2/V_1)$	0	0
Adiabatique δQ=0	PV^γ = cte $TV^{\gamma-1}$ = cte $T^\gamma P^{\gamma-1}$ = cte	$(P_2V_2-P_1V_1)/(\gamma-1)$ $nR(T_2-T_1)/(\gamma-1)$	0	$C_v(T_2-T_1)$	$C_p(T_2-T_1)$

Composition d'un système en phase gazeuse

- Soit 3 gaz missible A, B et C

  $n(A) + n(B) + n(C) = N$

- Fraction molaire: $x(A) = \frac{n(A)}{N}$ avec $\sum_i x(i) = 1$

- Concentration molaire: $[A] = \frac{n(A)}{V_{sol}}$

Composition d'un système en phase gazeuse

- Pression totale du système: $P = N\frac{RT}{V}$

- Pression partielle: $P(A) = n(A)\frac{RT}{V}$

$$\frac{P(A)}{P} = \frac{n(A)}{N}\frac{RT/V}{RT/V} = x(A)$$

$$P(A) = x(A).P$$

La somme des pressions partielles = P

Composition d'un système en phase gazeuse

- Loi de Dalton:

  La pression exercée par un mélange de GP est la somme des pressions que chaque gaz exercerait seul s'il occupait le même volume total

$$P(A) = x(A).P$$

La somme des pressions partielles = P

Rappels sur les transformations du gaz parfait

Une certaine masse d'air considéré comme un gaz parfait diatomique est enfermée dans un piston dans les conditions initiales A:

$P_A = P_1 = 1$ atm ; $V_A = V_1 = 0,01$ m^3 ; $T_A = T_1 = 300$ K

On donne:

– Masse molaire de l'air: 29, 5 g.mol^{-1}.

– Chaleur massique de l'air à pression constante: $c_p = 990$ J.kg^{-1}.K^{-1}.

– Exposant adiabatique de l'air: $\gamma = 7/5$.

On notera: C_v et C_p les capacités calorifiques, $R = 8,31$ J.mol^{-1}.K^{-1}.

On fait subir à ce gaz une série de transformations:

A → B et C → D: transformations isochores (volume constant).

B → C et D → A: transformations isobares (pression constante).

avec les conditions suivantes:

$P_B = P_2 = 2P_1$, $V_B = V_1$, $P_C = P_2 = 2P_1$, $V_C = V_2 = 2V_1$, $P_D = P_1$, $V_D = V_2 = 2V_1$.

Rappels sur les transformations du gaz parfait

1. Calculer $\rho 1$, masse volumique de l'air dans les conditions (P_1, T_1). Application numérique.

2. Représenter dans le plan de Clapeyron (V,P) l'ensemble des transformations subies par le gaz.

3. Déterminer la température de l'air dans les états B, C, D.

4. Calculer W_{tot}, travail des forces de pression reçu par le gaz au cours du cycle ABCDA. En donner une représentation géométrique simple.

5. Uniquement en fonction de C_p, C_v et des températures, exprimer les quantités de chaleur mises en jeu pendant les transformations AB, BC, CD, DA et au cours du cycle.

6. Ecrire sur l'ensemble du cycle le premier principe de la thermodynamique et en déduire une relation entre C_p , C_v , R et le nombre de moles n.

7. Vérifier que la valeur de c_p correspond bien à celle que l'on peut attendre pour un gaz parfait diatomique.

1. Calculer ρ_1, masse volumique de l'air dans les conditions (P_1, T_1). Application numérique.

1. La masse d'air se comporte comme un gaz parfait, donc elle vérifie la loi $PV = nRT$.

Le gaz est enfermé donc $n = cte$.

La masse volumique du gaz dans les conditions (P_1, T_1) est :

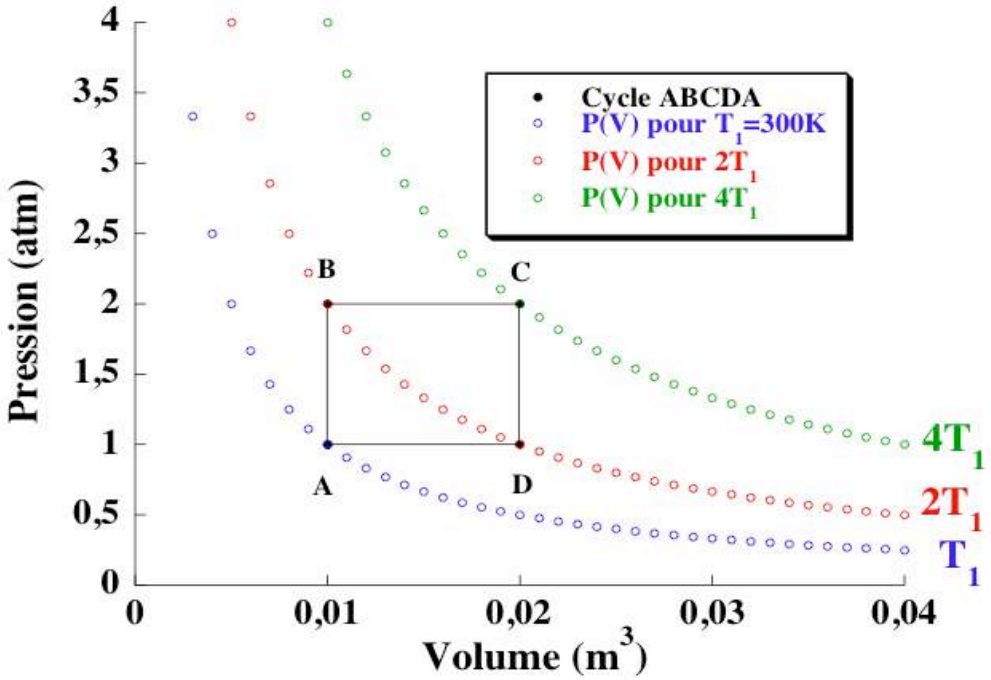
$$\rho_1 = m_1 \times n/V_1 = m_1 \times P_1/RT_1 \simeq 1{,}18 \text{ kg.m}^{-3}$$

Remarques:

* 1 atm = 101325 Pa et T (K)= 273,15 + θ (°C).

2. Représenter dans le plan de Clapeyron (V,P) l'ensemble des transformations subies par le gaz.
3. Déterminer la température de l'air dans les états B, C, D.

2. Le diagramme ci-dessous est appelé diagramme isotherme de Clapeyron $P = f(V)$.



3. On a $P_A V_A = nRT_A$;

$P_B = 2P_1$ donc $T_B = 2T_A = 2T_1$;

$P_C = 2P_1$ et $V_C = 2V_1$ donc $T_C = 4T_A = 4T_1$;

$P_D = P_1$ et $V_C = 2V_1$ donc $T_D = 2T_A = 2T_1$.

4. Calculer W_{tot}, travail des forces de pression reçu par le gaz au cours du cycle ABCDA. En donner une représentation géométrique simple.

4. $W = -\int P_{ext} dV$. Pour des transformations réversibles $P_{ext} = P$.

∗ $W_{AB} = 0 = W_{CD}$: transformations isochores.

∗ $W_{BC} = -P_B \int_{V_B}^{V_C} dV = -2P_1V_1$ ∗ $W_{DA} = -P_D \int_{V_D}^{V_A} dV = P_1V_1$

Finalement: $W_{tot} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = -P_1V_1$

Dans un diagramme de Clapeyron:

W reçu par système lors d'un cycle = aire définie par la courbe

$W = \pm$ aire selon que le cycle est parcouru respectivement dans le sens indirect ou dans le sens horaire.

5. Uniquement en fonction de C_p, C_v et des températures, exprimer les quantités de chaleur mises en jeu pendant les transformations AB, BC, CD, DA et au cours du cycle.

5. $Q = \int mc(T)dT$ où m et $c(T)$ sont respectivement la masse et la chaleur massique (ou encore chaleur spécifique) du corps.

Soit $C(T)$, la capacité calorifique du corps, on a $C(T) = mc(T)$.

Dimension de $C(T)$: celle d'une énergie par unité de température, $J.K^{-1}$.

On supposera C indépendante de T dans le domaine de température considéré, de sorte que $Q = C\int dT$.

* $Q_{AB} = C_v(T_B - T_A) = C_v T_1$
* $Q_{BC} = C_p(T_C - T_B) = 2C_p T_1$
* $Q_{CD} = C_v(T_D - T_C) = -2Cv\ T1$
* $Q_{DA} = C_p(T_A - T_D) = -C_p T_1$

soit $Q_{tot} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA} = (C_p - C_v)T_1$.

6. Ecrire sur l'ensemble du cycle le premier principe de la thermodynamique et en déduire une relation entre C_p , C_v , R et le nombre de moles n.

6. Le 1er principe appliqué au cycle ABCDA s'écrit: $Q_{tot} + W_{tot} = \Delta U_{AA} = 0$

Ainsi $(C_p - C_v)T_1 - nRT_1 = 0$, de sorte que l'on retrouve la relation de Mayer :

$$C_p - C_v = nR$$

Remarque:
Pour un ***GP*** , $dU = C_v dT$. $\Delta U = 0$ pour deux transfomations possibles:

* transformation monotherme: $T_{initiale} = T_{finale}$.

* transformation isotherme : $T = cte.$

Quelques calculs numériques:

* $W_{tot} = -P_1 V_1 \simeq -1000\ J$
* $C_p = mc_p \simeq 11,\ 71\ J.K^{-1}$
* $C_v = C_p/\gamma \simeq 8,36\ J.K^{-1}$, *de sorte que* $C_p - C_v > 0$
* $Q_{tot} = (C_p - C_v)T_1 \simeq +1005\ J$

7. Vérifier que la valeur de c_p correspond bien à celle que l'on peut attendre pour un gaz parfait diatomique.

7. Pour un gaz parfait diatomique, $C_v = 5/2nR$. De la relation de Mayer, on en conclu que $C_p = 7/2nR$, soit $c_p = 7/2 \times (R/M)$.

On retrouve bien $c_p = 990$ J.kg^{-1}.K^{-1} et $C_p/C_v = (7/2nR)/(5/2nR) = 7/5 = \gamma$

Remarque:

On comprend d'où vient l'expression de C_v .

U d'une molécule vaut $k_B T/2$ par degré de liberté.

Pour un atome, il y a 3 degrés de liberté (translations selon les trois axes)
Pour une molécule diatomique (alignée sur Oz), il faut rajouter deux degrés de liberté de rotation autour de Ox et Oy. La quantification de l'énergie (et donc du moment d'inertie) interdit la rotation de la molécule autour de son axe Oz. Finalement on a:

$$U_{monoatomique} = 3/2 k_B T \text{ et } U_{diatomique} = 5/2\ k_B T.$$

Calculs de travaux sur le gaz parfait

On reprend le thème de l'exercice 3.

Calculer le travail reçu par le gaz pour les deux transformations suivantes:

1. B → C → D par isobare et isochore (comme en 1).
2. B → D directement par une transformation isotherme (température constante).

Conclusion?