

Thermodynamique et énergétique : Questions théoriques

Julien Monfils

March 30, 2024

Contents

1	Introduction et rappels	2
2	Gaz idéaux	5

1 Introduction et rappels

Question 1

Est-ce que la chaleur échangée entre un système et son extérieur est une variable d'état du système. Justifier votre réponse.

Non, la chaleur échangée par le système avec son extérieur n'est pas une variable d'état car δQ n'est pas une différentielle exacte $\Rightarrow \oint \delta Q \neq 0$
Ce n'est donc pas une variable d'état.

On peut également le montrer par un contre exemple, si la chaleur échangée était une variable d'état, alors elle serait indépendante de la transformation. Hors on calcul que la chaleur échangée par une transformation adiabatique et une transformation isotherme n'est pas la même.

Question 2

Donner la définition d'un processus *adiabatique*. Donner un exemple d'un processus adiabatique et réversible ainsi qu'un exemple de processus adiabatique et irréversible.

Un processus est adiabatique quand $\delta Q = 0$ tout au long de la transformation.

Un exemple de processus adiabatique réversible est la compression d'un piston dont les parois sont parfaitement isolées et sans frottements.

Pour rendre la transformation adiabatique irréversible, il suffit d'ajouter des frottements.

Question 3

Donner la définition mathématique ainsi que la signification physique de c_p et c_v .

Les définitions mathématiques des chaleurs spécifiques sont les suivantes

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

c_p représente la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1kg de matière pour la faire monter de 1°K à pression constante.

c_v représente la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1kg de matière pour la faire monter de 1°K à volume constant.

Question 4

Donner la définition de l'enthalpie libre F de Helmholtz ainsi que de l'enthalpie libre G de Gibbs. Écrivez l'équation de Gibbs sous la forme différentielle de F et G

On a

$$\begin{aligned} F &= U - TS & G &= H - TS \\ dF &= dU - TdS - SdT & dG &= dH - TdS - SdT \end{aligned}$$

Les formules de Gibbs sont les suivantes :

$$TdS = dU + pdV \quad TdS = dH - Vdp$$

En injectant les différentielles de F et G dans les formules de Gibbs, on trouve

$$\begin{aligned} TdS &= dU + pdV \\ dU - SdT - dF &= dU + pdV \\ -SdT &= dF + pdV \\ dG - dH + TdS &= dF + pdV \end{aligned}$$

Aller plus loin ?

Question 5

Dérivez l'équation (1.18), page 9 des notes du chapitre 1, $\alpha = p\beta K$

On a une matrice qui doit posséder un nullspace non trivial \Rightarrow On annule son déterminant

Question 6

Démontrer que les expressions suivantes sont valables pour toutes les espèces,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P \quad \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

On utilise le théorème de Schwartz.

$$F = U - TS \Rightarrow dF = -pdv - SdT$$
$$G = H - TS \Rightarrow dG = vdp - SdT$$

Sur base de ces différentielles, on trouve que

$$\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = -p \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -s \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = v \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -s$$

Par le théorème de Schwartz,

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial v} = \frac{\partial^2 F}{\partial v \partial T}$$
$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T$$

D'où on trouve que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P$$

On fait le même raisonnement avec G pour obtenir la seconde égalité.

Question 7

Dériver l'équation suivante :

$$c_p - c_v = \alpha \beta p v T$$

Réponse au point 4 des notes de cours, chapitre 1.

Question 8

Réponse au point 4 des notes de cours, chapitre 1.

2 Gaz idéaux

Question 1

Démontrer que l'entropie d'un gaz **idéal** est donnée par l'expression suivante :

$$s = s_0(T_0) - R_g \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) + \int_{T_0}^T c_p \frac{dT}{T} = s_0(T_0) + R_g \ln \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right) + \int_{T_0}^T c_v \frac{dT}{T}$$

Comme souvent, on va repartir des relations de Gibbs :

$$Tds = du + pdv = c_v dT + pdv \quad Tds = dh - vdp = c_p dT - vdp$$

Première relation :

$$\begin{aligned} ds &= c_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dv \\ ds &= c_v \frac{dT}{T} + R_g \frac{dv}{v} \end{aligned}$$

On intègre cette différentielle et on trouve :

$$s - s_0(T_0) = \int_{T_0}^T c_v \frac{dT}{T} + R_g \ln \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)$$

On ne peut pas résoudre l'intégrale sur la température, car pour un gaz idéal, $c_v = c_v(T)$

On fait exactement le même raisonnement pour l'autre équation sur base de l'autre relation de Gibbs.

Question 2

Donner l'expression de la variation d'entropie quand on chauffe un gaz idéal de T_i jusqu'à T_f sous pression constante. Donner également l'expression de la variation d'entropie quand l'élévation de la température est effectuée sous volume constant. Lequel des deux processus donne la plus grande augmentation d'entropie ?

On utilise les relations de Gibbs :

Pressoin constante :

$$Tds = c_p dT$$
$$\delta s = \int_{T_i}^{T_f} c_p \frac{dT}{T}$$

À nouveau, il n'est pas possible de développer plus cette expression, car pour un gaz idéal, $c_p = c_p(T)$

Volume constant :

$$Tds = c_v dT$$
$$\delta s = \int_{T_i}^{T_f} c_v \frac{dT}{T}$$

le processus qui mène à la plus grande variation d'entropie est l'augmentation de température à pression constante.

En effet, $c_p > c_v$.

Question 3

Définir la transformation polytropique et établissez-en les équations appliquées au gaz idéal

Une transformation polytropique est une relation pour laquelle une des relations suivante est respectée :

$$\frac{dH}{TdS} = \Psi \qquad \frac{dU}{TdS} = \Phi$$

Dans le plan (T,S) :

$$dU = c_v dT = \Phi T dS \qquad dH = c_p dT = \Psi T dS$$

Ces relations peuvent être intégrées pour obtenir des ΔS , mais en pratique, on ne pourra pas résoudre ces intégrales, car $c_v = c_v(T)$ et $c_p = c_p(T)$

Dans le plan (p, V) :

$$V dp = dH - T dS = (\Psi - 1) T dS \quad p dV = T dS - dU = (1 - \Phi) T dS$$

En divisant ces deux équation l'une par l'autre, on trouve :

$$\frac{\frac{dp}{p}}{\frac{dV}{V}} = \frac{1 - \Psi}{\Phi - 1} \triangleq -m$$

À nouveau, on ne peut pas détailler plus comme dans le cas d'un gaz parfait, car c_p et c_v ne sont pas constants, donc Φ , Ψ et m non plus.

Question 4

Quelle est la loi de Dalton ? Donner l'équation d'état d'un mélange homogène des gaz idéaux en appliquant la loi.

La loi de Dalton s'énonce comme suit :

Quand on mélange plusieurs gaz qui ne réagissent pas chimiquement, chacun d'eux se répartit uniformément dans tout le volume offert comme s'il était seul et la pression du mélange a pour valeur la somme des pressions dites partielles qu'aurait chacun d'eux s'il occupait seul le volume total du mélange.

En pratique, si on a deux gaz idéaux α et β dans un volume, on aura :

$$\begin{aligned} p_{tot} &= p_\alpha + p_\beta \\ p_\alpha &= \frac{m_\alpha R^* T}{v_{tot}} \\ p_\beta &= \frac{m_\beta R^* T}{v_{tot}} \end{aligned}$$

Question 5

Démontrer que si l'énergie interne et l'enthalpie d'une substance ne dépendent que de la température, alors cette substance est un gaz idéal.

On a :

$$dU = TdS - pdV = C_v dT$$

et

$$dH = TdS + Vdp = C_p dT$$

Donc, si dU et dH ne dépendent que de la température, ça veut dire que c'est également le cas pour c_v et c_p , donc c'est un gaz idéal.

Question 6

Considérer l'équation des transformations isochores ainsi que l'équation des transformations isobares d'un gaz idéal. Quelle entre les deux équations a la pente la plus élevée dans le plan (T,S). Justifiez votre réponse.

On a les relations de Gibbs :

$$TdS = C_V dT + pdV$$

$$TdS = C_p dT - Vdp$$

Les isobares dans le plan (T,S) on donc l'équation suivante :

$$dS = C_p \frac{dT}{T}$$

Les isochores dans le plan (T,S) on donc l'équation suivante :

$$dS = C_v \frac{dT}{T}$$

Pour un gaz idéal, il n'est pas possible de calculer l'intégrale. En revanche, on peut mettre en évidence les pentes :

$$\frac{dS}{dT} = \frac{C_p}{T}$$
$$\frac{dT}{dS} = \frac{T}{C_p}$$

$$\frac{dS}{dT} = \frac{C_v}{T}$$
$$\frac{dT}{dS} = \frac{T}{C_v}$$

On sait que $C_p > C_v$, donc les pentes des isochores seront plus élevées que les pentes des isobares.

Question 7

Démontrer que l'expression suivante est valable pour des gaz idéaux : $c_p - c_v = R$

On a la relation suivante :

$$c_p - c_v = \alpha \beta p v T$$

Pour un gaz idéal, α et β ont été déterminés expérimentalement et pour des valeurs de température, pression où le gaz peut exister, on a :

$$\alpha = \frac{1}{T} \qquad \beta = \frac{1}{T}$$

On trouve alors

$$c_p - c_v = \frac{pv}{T}$$

En injectant l'équation des gaz idéaux : $pv = RT$, on trouve $c_p - c_v = R$

Question 8

Démontrer que le travail produit par l'expansion isotherme de N moles d'un gaz idéal est donnée par $W = -NRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$ où V_i est le volume initial et V_f est le volume final.

On a l'équation suivante :

$$\delta w = -p dv$$

$$\delta W = -NRT \frac{dv}{v}$$

En intégrant cette relation avec la température constante, on trouve :

$$W = -NRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Question 9

Donner la définition de la pression partielle p_i du constituant i dans un mélange homogène de n constituants.

Dériver l'expression de la production d'entropie lors de l'opération de mélange des η_A moles d'un gaz idéal A avec η_B moles d'un gaz idéal B . Initialement, les deux gaz occupent des volumes différents, V_A et V_B séparés par un diaphragme.

définition de la pression partielle :

Dans un mélange homogène, p_i est la pression qu'occuperait le constituant i si il était seul dans le volume occupé par le mélange.

Par exemple, dans le cas d'un gaz idéal, $p_i = \frac{\eta_i RT}{V_{Tot}}$.

Production d'entropie lors du mélange

On part comme d'habitude des relations de Gibbs. On considère que la température est constante lors du mélange.

$$TdS = C_v dT + pdV$$

$$TdS = C_v dT + pd \left(\frac{\eta R_u T}{p} \right)$$

$$TdS = (C_v + \eta R_u) dT - \eta R_u T \frac{dp}{p}$$

On a $c_p - c_v = R^* \Rightarrow C_V + \eta R_u = C_p$

$$TdS = C_p dT - \eta R_u T \frac{dp}{p}$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \eta R_u \frac{dp}{p}$$

Pour obtenir la variation d'entropie, on intègre cette relation

$$\Delta S = \int_{T_0}^T C_p \frac{dT}{T} - \eta R_u \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)$$

$$\Delta S = \int_{T_0}^T C_p \frac{dT}{T} - \eta R_u \ln \left(\frac{TV_0}{T_0 V} \right)$$