

Leçon T3 – Méthodes

■ Quelles sont les abréviations utilisées en cours ?

- TQS : Transformation QuasiStatique
- TQS* : Transformation QuasiStatique mécaniquement réversible ($\forall t \quad P_{\text{ext}} = P$)
- TNQS : Transformation Non QuasiStatique
- TéQS : Transformation élémentaire QuasiStatique
- TéQS* : Transformation élémentaire QuasiStatique mécaniquement réversible ($\forall t \quad P_{\text{ext}} = P$)
- $W_{\text{rév}}$ (ou $Q_{\text{rév}}$) : travail (ou transfert thermique) reçut par le système sur une transformation réversible.

■ Quelle est la « grande idée » utilisée systématiquement en thermodynamique

... ou comment exprimer la variation d'une fonction d'état ?

□ **Méthode 1.**— Tout repose sur le fait que la variation d'une fonction d'état est **indépendante** de la transformation qui la produit.

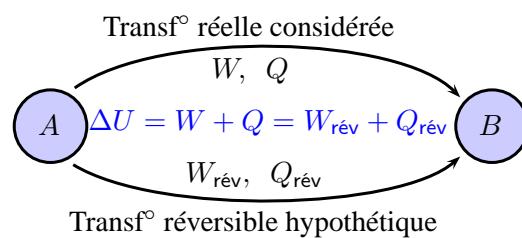
→ Pour exprimer la variation d'une fonction d'état d'un système ayant subi une transformation quelconque le conduisant d'un état d'équilibre thermodynamique initial A à un état d'équilibre thermodynamique final B , il suffit de considérer une transformation réversible hypothétique le conduisant de ce même état initial à ce même état final.

Ex : Dans le cas de l'énergie interne :

Bien que

$$W \neq W_{\text{rév}} \quad \text{et que} \quad Q \neq Q_{\text{rév}}$$

on a, puisque U ne dépend pas du « chemin » suivi pour aller de A à B :



$$\Delta U_{A \rightarrow B} = U_B - U_A = \begin{cases} W + Q & (\text{application du 1P pour la transformation considérée}) \\ \Delta U_{\text{rév, hyp}} = \int_A^B dU_{\text{rév}} = \int_A^B (\delta W_{\text{rév}} + \delta Q_{\text{rév}}) = W_{\text{rév}} + Q_{\text{rév}} \end{cases}$$

■ Qu'appelle-t-on « travail utile » ?

◊ **Définition :** On appelle **travail utile** reçu par un système (fermé), toutes les formes de travail autres que celui des forces pressantes qui s'exercent sur le système.

On le note souvent W_u (ou W^*) : $W_u = W - W_p = W + P_{\text{ext}}dV$

■ Qu'appelle-t-on « expression différentielle du premier principe » ?

◊ **Définition :** L'expression différentielle du premier principe est nécessairement l'expression du premier principe pour une **TéQS**, puisque si $U(t)$ et $U(t + dt)$ existe, c'est que le système subit une suite continue d'états d'équilibres thermodynamiques internes.

Donc, dans le cas du seul travail des forces de pression :

$$dU = \delta W + \delta Q = -P_{\text{ext}}dV + \delta Q \quad (\text{TéQS})$$

Si la TéQS est en plus mécaniquement réversible, on a :

$$dU = \delta W + \delta Q = -PdV + \delta Q \quad (\text{TéQS}^*)$$

Rq : Si de plus, on fait apparaître l'enthalpie $H = U + PV$, l'expression différentielle du **1P** devient :

$$\left. \begin{array}{l} dH = d(U + PV) = dU + VdP + PdV \\ dU = \delta W + \delta Q = -PdV + \delta Q \end{array} \right\} \rightarrow dH = \delta Q + VdP \quad (\text{TéQS}^*)$$

■ Comment exprimer la variation d'énergie interne d'un gaz de Van der Waals ?

□ **Méthode 2.**— Pour exprimer ΔU_{VdW} :

① Partir de l'équation d'état d'un GVdW.

② Sachant que le terme « $\frac{n^2a}{V^2}$ » associé aux interactions conservatives *attractives* entre les molécules du gaz a les dimensions d'une pression et qu'une pression multipliée par un volume est homogène à une énergie, exprimer l'énergie potentielle $\mathcal{E}_{p,\text{int}} < 0$ correspondante.

③ L'énergie cinétique microscopique $\mathcal{E}_{k,\mu}$ d'un gaz correspond à l'énergie interne de ce gaz s'il était parfait : $\mathcal{E}_{k,\mu} = U_{\text{GP}}$

④ On écrit dU_{VdW} pour une **TéQS***.

⑤ On en déduit facilement, si C_{Vm} ne dépend pas de T :

- la variation ΔU_{VdW} pour une transformation quelconque (**→ Méthode**)
- l'expression de U_{VdW} à une constante près.

① : L'équation d'état d'un Gaz de van der Waals est : $\left(P + \frac{n^2a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$

② Puisque $[PV] = [\mathcal{E}]$ et que $\left[\frac{n^2a}{V^2} \right] = [P]$, $\frac{n^2a}{V^2} \cdot V = \frac{n^2a}{V}$ a les dimensions d'une énergie. Mais

comme cette énergie doit traduire des interactions attractives, elle est négative : $\mathcal{E}_{p,\text{int}} = -\frac{n^2a}{V}$

④ Avec $\left(\frac{\partial U_{\text{VdW}}}{\partial T} \right)_V = \frac{dU_{\text{GP}}}{dT} = C_V(T) = nC_{Vm}(T)$ la capacité thermique à volume constant du gaz, on a

$$dU_{\text{VdW}} = d(U_{\text{GP}} + \mathcal{E}_{p,\text{int}}) = dU_{\text{GP}} + d\mathcal{E}_{p,\text{int}} \quad \rightarrow \quad dU_{\text{VdW}} = nC_{Vm}(T)dT + \frac{n^2a}{V^2}dV$$

⑤ La variation finie d'énergie interne est donc, pour une transformation quelconque entre un état initial $\{T_I, V_I\}$ et un état final $\{T_F, V_F\}$:

$$\Delta U_{\text{VdW}} = \Delta U_{\text{rév, hypo}} = \int_{EI}^{EF} dU_{\text{VdW}} = \int_{T_I}^{T_F} nC_{Vm}dT + \int_{V_I}^{V_F} \frac{n^2a}{V^2}dV$$

Soit :

$$\Delta U = nC_{Vm}(T_F - T_I) - n^2a \left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_I} \right)$$

Alors, l'énergie interne d'un Gaz de Van der Waals est (à une constante près) :

$$U_{\text{VdW}} = U_{\text{GP}} + E_p = nC_{Vm} \cdot T - \frac{n^2a}{V}$$

Application à la détente de JOULE-GAY LUSSAC (**→ Cf Cours T4.App1**) : comme la détente est « iso-énergétique », on a :

$$0 = nC_{Vm}(T_F - T_I) - n^2a \left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_I} \right) \Leftrightarrow T_F - T_I = \frac{n.a}{C_{Vm}} \left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_I} \right)$$