

# Leçon T3 – Méthodes

## ■ Quelles sont les abréviations utilisées en cours ?

- TQS : **T**ransformation **Q**uasi**S**tatique
- TQS\* : **T**ransformation **Q**uasi**S**tatique mécaniquement réversible ( $\forall t P_{\text{ext}} = P$ )
- TNQS : **T**ransformation **N**on **Q**uasi**S**tatique
- TéQS : **T**ransformation **é**lémentaire **Q**uasi**S**tatique
- TéQS\* : **T**ransformation **é**lémentaire **Q**uasi**S**tatique mécaniquement réversible ( $\forall t P_{\text{ext}} = P$ )
- $W_{\text{rév}}$  (ou  $Q_{\text{rév}}$ ) : travail (ou transfert thermique) reçu 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.

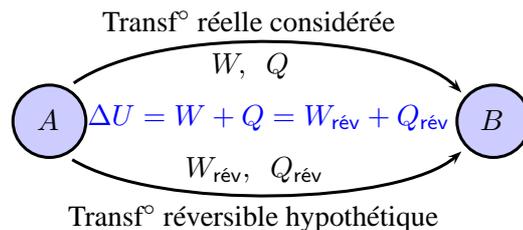
→ Pour exprimer la variation d'une fonction d'état d'un système ayant subi une transformation quelconque le conduisant d'un état d'équilibre thermodynamique initial  $A$  à un état d'équilibre thermodynamique final  $B$ , il suffit de considérer une transformation réversible hypothétique le conduisant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

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

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

□ **Méthode 2.**— Pour exprimer  $\Delta U_{\text{vdW}}$  :

- ① Partir de l'équation d'état d'un GVdW.
- ② Sachant que le terme «  $\frac{n^2 a}{V^2}$  » 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  $dU_{\text{vdW}}$  pour une **TéQS\***.
- ⑤ On en déduit facilement, si  $C_{Vm}$  ne dépend pas de  $T$  :
  - la variation  $\Delta U_{\text{vdW}}$  pour une transformation quelconque (**→ Méthode**)
  - l'expression de  $U_{\text{vdW}}$  à une constante près.

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

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

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

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

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

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  $\{T_F, V_F\}$  :

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

Soit :

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

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

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

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

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