

Cours 06 – Applications de la thermodynamique

Survol:

- compression / détente
 - o isotherme
 - o adiabatique
- Relations de Maxwell
- Un nouveau paramètre

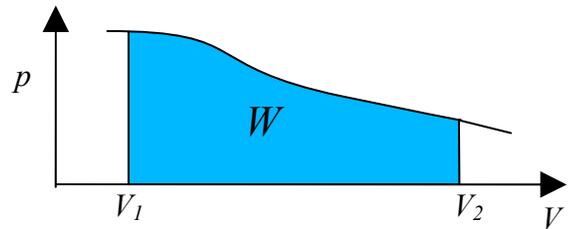
compression / détente

- le travail dépend du chemin d'intégration selon l'échange de chaleur

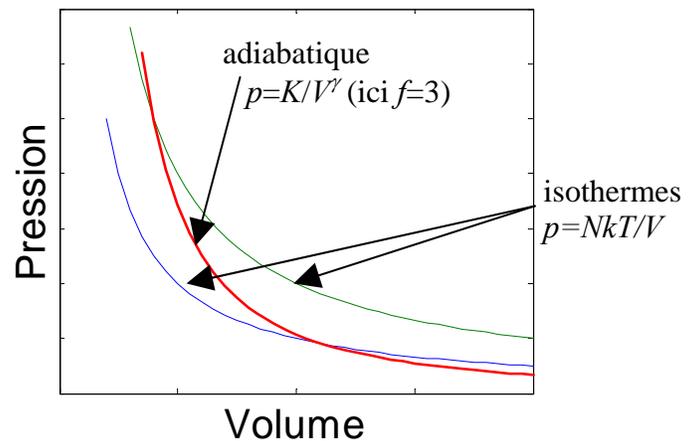
$$W = \int_{V_1}^{V_2} dW = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$\Delta E = Q - W$$

- Q peut être n'importe quoi (e.g. Q(t))
- on s'intéressera à deux cas particuliers
 - o système en contact thermique avec un réservoir:
Q sera tel que T restera constante
⇒ détente/compression isotherme
 - o système isolé: Q = 0 ⇒ détente/compression
adiabatique, mais T va varier...



Compression/détente isotherme



Compression/détente adiabatique

- PHY1501: que de bons souvenirs...

- Expérience C_p/C_V : on mesure la fréquence de résonance d'un piston dans différents gaz; le piston est retenu au centre par un aimant permanent et entraîné de façon cyclique par un électro-aimant
- Soit A la section du cylindre, la pression exerce sur le piston une force $dF = A dp$
- Les oscillations sont plus rapides que le temps de thermalisation donc nous sommes en conditions adiabatiques

$$pV^\gamma = B \Rightarrow p = B/V^\gamma \Rightarrow dp = -\gamma B/V^{\gamma+1} = -\gamma p dV/V$$

- puisque $V = AL$, $\frac{dV}{V} = \frac{AdL}{AL} = \frac{dL}{L}$

- et $dF = -A\gamma p dV/V = -\frac{A\gamma p}{L} dL$.

- Comme pour la loi de Hook, pour une masse et un ressort de constante de rappel K

$$\frac{dF}{dL} = K = -\frac{A\gamma p}{L}$$

- La fréquence de résonance d'un tel système est

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K_S + nK}{M}}$$

où $n = 0, 1$ ou 2 est le nombre de bouchons fermés.

- L'aimant permanent exerce également une force qui maintient le piston au centre, et K_S est la constante de rappel du piston par cet aimant.

- Ainsi $(2\pi \nu_{n=2})^2 M = K_S + 2K = K_S + 2\frac{A\gamma p}{L}$

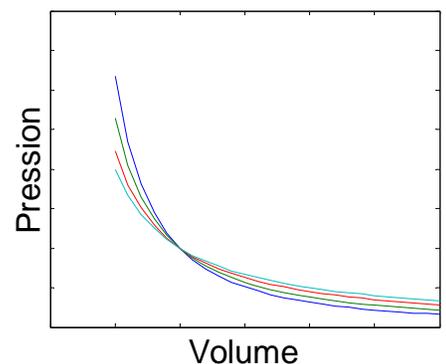
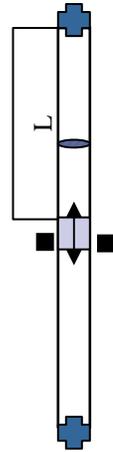
- et $(2\pi \nu_{n=0})^2 M = K_S$

- donc $2\frac{A\gamma p}{L} = (2\pi \nu_{n=2})^2 M - (2\pi \nu_{n=0})^2 M$

- ce qui donne finalement $\gamma = 2\pi^2 \frac{ML}{Ap} (\nu_{n=2}^2 - \nu_{n=0}^2) = \frac{C_p}{C_v} = \frac{f+2}{f}$.

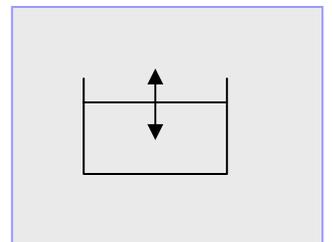
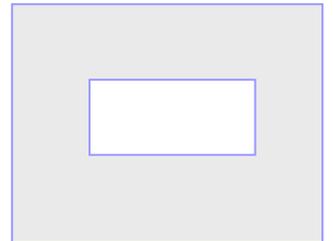
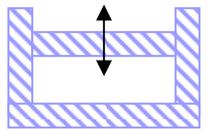
- On mesure ainsi précisément la pente de la relation $p = B/V^\gamma$

- $f = 3, \gamma = 5/3$
- $f = 5, \gamma = 7/5$
- $f = 13, \gamma = 15/13$
- $f \rightarrow \infty, \gamma = 1$



Relations de Maxwell

- 1^{ère} loi: $dQ = dE + dW$
- 2^{ème} loi: $dQ = TdS$
- donc $dE = TdS - p dV$
- Les paramètres thermodynamiques ont des liens entre eux. Ils ne peuvent pas être tous indépendants en même temps. Un système peut-être décrit par son entropie en fonction de son énergie E et son volume V , mais T et p sont définis en termes de S et V
- soit S et V les paramètres indépendants: $E = E(S, V)$
 - o par indépendants, on veut dire fixés par l'expérimentateur ou la situation
 - o ici : volume et chaleur contrôlés : s'applique à un volume fixe isolé

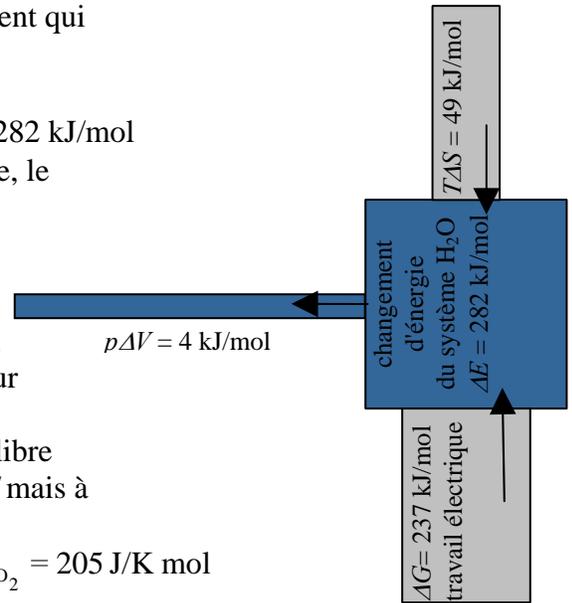


Les équations (1) à (4) constituent les relations de Maxwell.

Que signifient les énergies libres?

- exemple: électrolyse de l'eau:

- $H = E + pV$: énergie du système plus le travail effectué sur son environnement pour changer d'énergie
 - H est l'énergie à considérer si on est en contact mécanique avec un réservoir (i.e. p constant) mais isolé thermiquement
 - l'eau transformée en gaz gagne de l'énergie, mais gagne aussi du volume ΔV , donc on doit "payer" pour effectuer un travail $p\Delta V$ sur son environnement qui exerce une pression p
 - pour l'eau $\Delta H = 286$ kJ/mol à TPN
 - de cela, $p\Delta V = 4$ kJ/mol, donc $\Delta E = 282$ kJ/mol
 - inversement, si on brûlait l'hydrogène, le système subirait un travail
 - de plus $C_p = \left(\frac{dE}{dT}\right)_p + p\left(\frac{dV}{dT}\right)_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p$
- $\Delta F = \Delta E - T\Delta S$: une partie de l'énergie proviendra du changement d'entropie des molécules par une chaleur provenant d'un réservoir
 - F est l'énergie à considérer si on est en équilibre thermique avec un réservoir à température T mais à volume fixe
 - $S_{\text{H}_2\text{O}} = 70$ J/K mol, $S_{\text{H}_2} = 131$ J/K mol, $S_{\text{O}_2} = 205$ J/K mol
 - à 298 K (25 C), $T\Delta S = 298 \times \left(S_{\text{H}_2} + \frac{1}{2}S_{\text{O}_2} - S_{\text{H}_2\text{O}}\right) = 49$ kJ/mol
 - Donc, l'eau qui reste dans le récipient et qui a tendance à se refroidir va recevoir de la chaleur $Q = T\Delta S$ de l'environnement (réservoir).
 - De la même manière, elle aurait tendance à se réchauffer si on brûlait l'hydrogène dans l'eau, et transférerait cette chaleur à son environnement.
 - Il ne sera pas possible de profiter de cette énergie par la suite sous forme de travail car elle est associée à un changement d'entropie
 - Ainsi, l'énergie libre représente la partie de l'énergie disponible pour effectuer un travail.
- L'énergie libre de Gibbs ΔG est donc le travail (e.g. électrique) qu'on doit réellement fournir pour électrolyser l'eau
 - à cause du travail sur l'environnement,
 - à cause du changement d'entropie lié à l'énergie reçue du réservoir
 - Énergie à considérer dans les cas où on est à la fois en équilibre thermique et mécanique avec un réservoir



Un nouveau paramètre

- Deux systèmes en équilibre thermique ont la même température.
- Deux systèmes en équilibre mécanique ont la même pression.
- Quelle quantité sera la même pour deux systèmes libres d'échanger des particules?
- L'entropie $S_{total}=S+S'$ pour un système A capable d'échanger des particules avec A' dépend de l'énergie E, E' et du nombre de particules N, N' : $S_{total}(E,N)$

- À l'équilibre $\left(\frac{\partial S_{total}}{\partial E}\right)_{N,V} = 0, \left(\frac{\partial S_{total}}{\partial N}\right)_{E,V} = 0$.

- La première condition implique $T=T'$
- Comme $S_{total}=S+S'$, la deuxième condition implique $\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = \left(\frac{\partial S'}{\partial N'}\right)_{E',V'}$

- Par convention (et commodité), nous définissons $\mu = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}$

- À l'équilibre $\mu = \mu'$.
- Notre relation fondamentale devient donc:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} dN = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

soit $dE = TdS - pdV + \mu dN$

- on note de cette dernière relation que
 - o $\mu dN = dE - TdS + pdV = dG$ ou, si on intègre, $G = \mu N$
 - o autrement dit, μ est à toute fin pratique l'énergie de Gibbs par molécule...
 - o si vous ajoutez une molécule au système, l'énergie de Gibbs augmente de μ

À retenir

- compression / détente isotherme:

$$pV = \text{constante} (NkT), \quad \Delta E = 0, \quad Q = -W = NkT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

- compression / détente adiabatique:

$$pV^\gamma = \text{constante}, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{f+2}{f}, \quad Q = 0$$

- relation fondamentale: $dE = TdS - pdV + \mu dN$

- énergie libre de Gibbs: $G \equiv E - TS + pV$

- potentiel chimique: $\mu = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}$ avec

$$\mu dN = dE + pdV - TdS = dG$$