

Thermodynamique

Cours 4

- **I. Introduction** (cours 1 et cours 2 jusqu'au principe 0)
- **II. Le gaz parfait (cours 2 et 3)**
 - *Rappels*
 - *Gaz parfait et gaz réel*
 - *Théorie cinétique des gaz*
- **III. Transformations thermodynamiques (cours 4)**
 - *Energie interne*
 - *Chaleur et Travail*
 - *Premier principe de la thermodynamique*
 - *Chaleurs molaires. Chaleurs latentes*

Energie interne d'un système

- L'énergie interne d'un système est la somme de l'énergie cinétique et potentielle de toutes les parties du système

- Comment est accumulée l'énergie de la matière à un niveau atomique ou moléculaire ?

Liaisons chimiques, vibrations et rotations moléculaires, mouvement électronique, mouvement nucléaire

- Il est très difficile (voir impossible) de mesurer l'énergie interne d'un système d'intérêt pratique

- Il est possible de mesurer des variations de l'énergie interne d'un système

Rappel : Théoreme de l'équipartition de l'énergie

L'énergie cinétique moyenne des particules ($\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$) est proportionnelle à T.

L'énergie cinétique moyenne d'une molécule pour un degré de liberté est :

$$\frac{1}{2} k T$$

T : température en Kelvin

k : constante de Boltzmann

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

Energie interne du gaz

- Gaz parfait monoatomique :

Pour une seule molécule (atome), l'énergie cinétique moyenne est :

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = 3 \frac{1}{2} kT$$

Pour N particules : $U_{\text{monoatomique}} = \frac{3}{2} N kT = \frac{3}{2} n R T$

- Gaz parfait diatomique :

- 3 degrés de liberté de translation
- 2 degrés de liberté de rotation

$$\rightarrow U_{\text{dia}} = \frac{5}{2} N kT = \frac{5}{2} n R T$$

- 2 degrés de liberté de vibration
(seulement important à très haute température)

$$\rightarrow U_{\text{dia}}^{T\uparrow} = \frac{7}{2} N kT = \frac{7}{2} n R T$$


$$U_{\text{dia}} = \frac{3}{2} n R T \quad U_{\text{dia}} = \frac{5}{2} n R T \quad U_{\text{dia}} = \frac{7}{2} n R T$$

Fonctions d'état d'un système

$$PV = nRT \quad (1) \quad \text{Equation d'état du gaz parfait}$$

- L'état d'équilibre du système est déterminé par la valeur des variables thermodynamiques : P, V, n, T

(1) \Rightarrow Trois variables suffisent pour déterminer l'état du système
(la variable restante est obtenue à travers l'équation d'état)

- Une fonction qui **ne dépend que de l'état du système** est appelée une **fonction d'état**.

$$U = U(T) \left\{ \begin{array}{l} U_{mono} = \frac{3}{2} nRT \\ U_{dia} = \frac{5}{2} nRT \end{array} \right.$$

- U est une fonction d'état
(affirmation valable pour tout système)
- Pour le gaz parfait, U ne dépend que de la température

Transformations thermodynamiques

Soient 2 états d'**équilibre** d'un système :



La transformation $I \rightarrow II$ se fait par une suite d'états intermédiaires que, **en général** ne sont pas à l'équilibre thermodynamique.

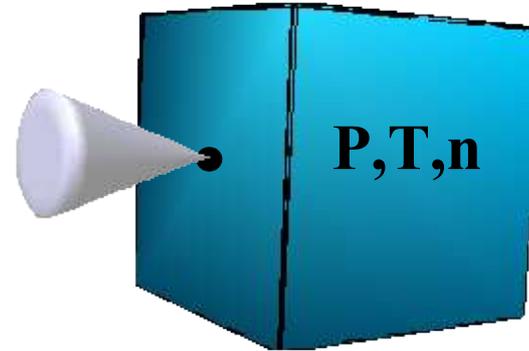
(exemples : variations rapides et compliquées avec turbulences, instabilités, etc.)

En général, la thermodynamique ne peut pas les traiter

Transformations thermodynamiques

Transformations quasi-statiques

- Si les états intermédiaires sont à l'équilibre

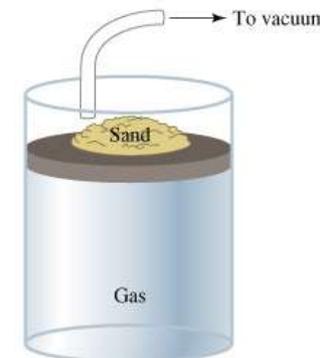
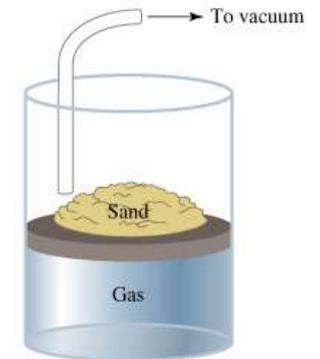


Exemple : effusion d'un gaz à travers d'un trou minuscule

Transformations reversibles

- A tout moment le système est en équilibre avec
- l'extérieur

⇒ Une modification infiniment petite des conditions extérieures permet que la transformation puisse changer de sens.



Chaleur

Forme d'énergie lié au mouvement **desordonné** des particules.

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = 3 \frac{1}{2} kT$$

Si $\langle v^2 \rangle$ augmente, T augmente : le système a reçu de la chaleur

Donc, la chaleur reçue ou donnée par un système est proportionnelle à sa variation de température :

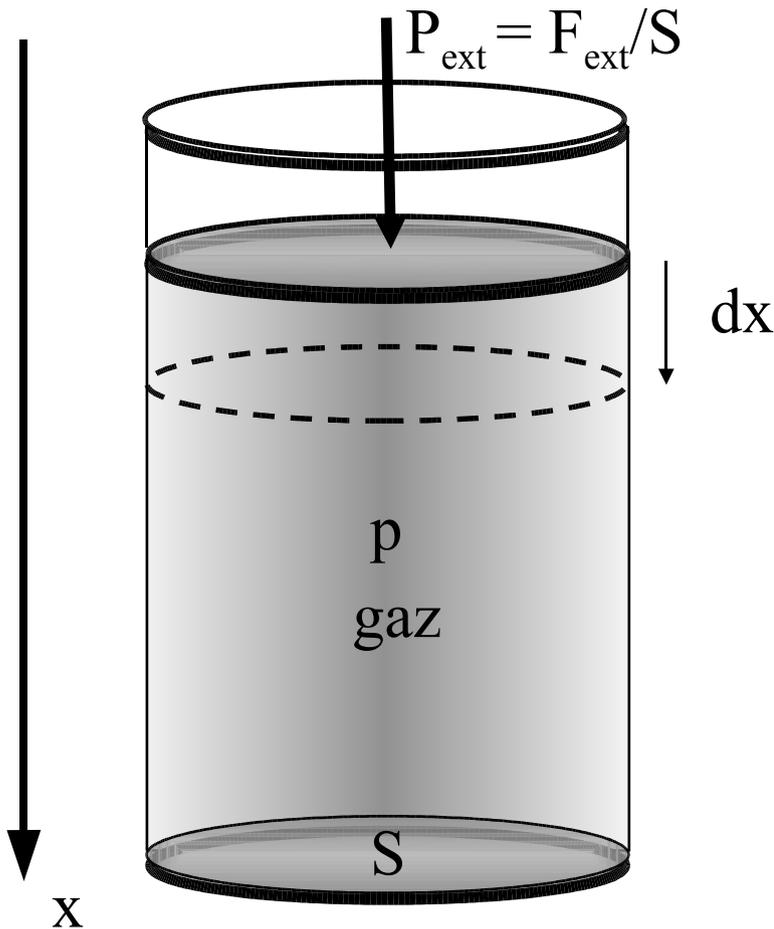
$$\Delta Q = C \Delta T$$

$$\delta Q = C \delta T$$

C: capacité calorifique (J/K)

Travail

Forme d'energie lié au mouvement **ordonné** des particules.



$$\delta W = \vec{F}_{\text{ext}} \vec{d}x$$

$$\vec{F}_{\text{ext}} \parallel \vec{d}x \Rightarrow \vec{F}_{\text{ext}} \vec{d}x = F_{\text{ext}} dx$$

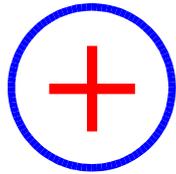
$$dV = -S dx \quad (\text{si } dx \uparrow \Rightarrow dV \downarrow)$$

$$\delta W = F_{\text{ext}} \left(\frac{-dV}{S} \right) = -P_{\text{ext}} dV$$

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV$$

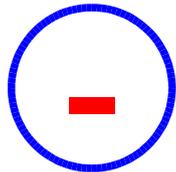
Si la transformation est **reversible** $\Rightarrow P_{\text{ext}} = P \Rightarrow \delta W = -P dV$

Signes du Travail et de la Chaleur



W reçu par le système
Q reçue par le système

$$\Rightarrow E_{\text{système}} \uparrow$$



W produit par le système
Q donnée par le système

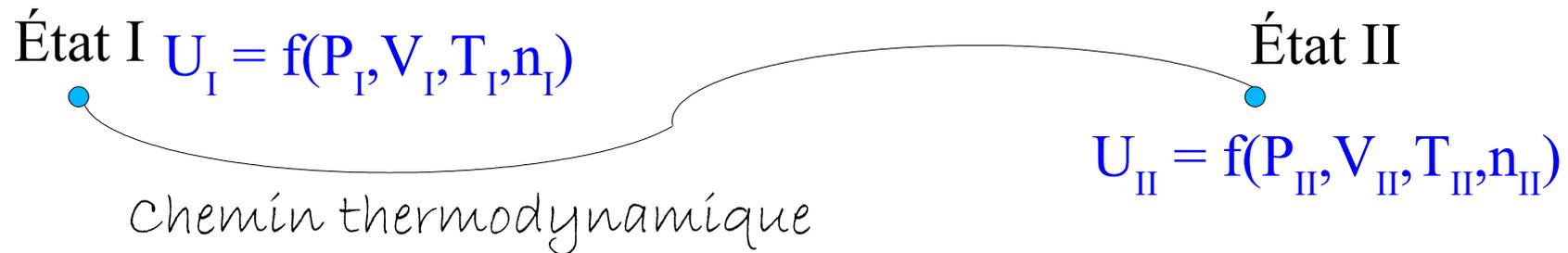
$$\Rightarrow E_{\text{système}} \downarrow$$

Premier principe de la thermodynamique

La variation totale d'énergie dans un système procède par échange de travail et de chaleur

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Rappel : U fonction d'état



Chemin thermodynamique : ensemble d'états intermédiaires entre deux états

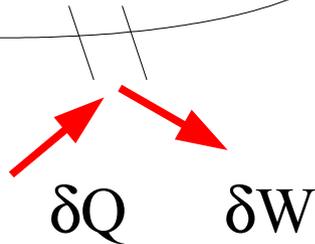
Premier principe de la thermodynamique

$$U_I = f(P_I, V_I, T_I, n_I)$$

État I



dU



État II



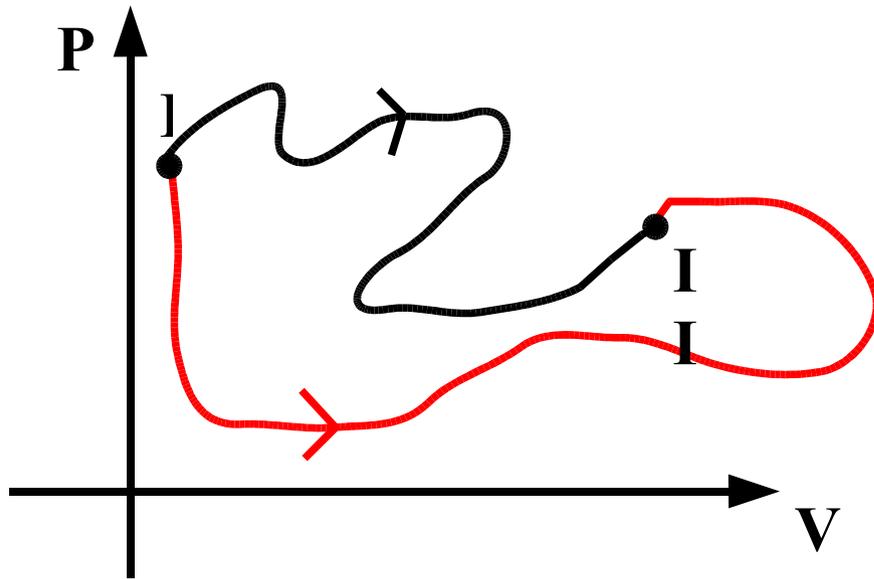
$$U_{II} = f(P_{II}, V_{II}, T_{II}, n_{II})$$

$$\int_I^{II} dU = \int_I^{II} \delta W + \int_I^{II} \delta Q \quad \rightarrow \quad U_{II} - U_I = W_{I \rightarrow II} + Q_{I \rightarrow II}$$

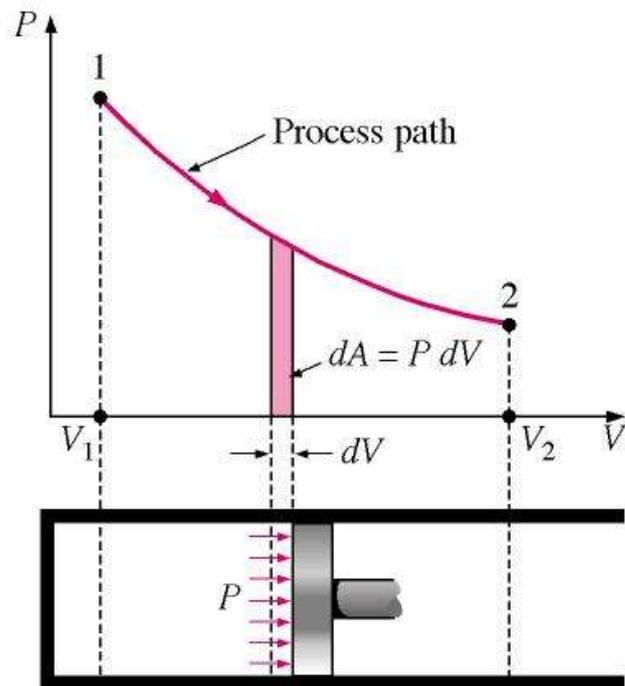
ou $\Delta U = W_{I \rightarrow II} + Q_{I \rightarrow II}$

- U est une fonction d'état $\Rightarrow \Delta U$ ne dépend pas du chemin thermodynamique
On utilise dU pour les infinitésimaux des fonctions d'état
- $W_{I \rightarrow II}$ et $Q_{I \rightarrow II}$ dépendent du chemin suivi : ce ne sont pas des fonctions d'état.
On utilise δW (δQ) pour les infinitésimaux dépendant du chemin

Représentation de Clapeyron



- Diagramme P-V pour la représentation de transformations thermodynamiques
- Seulement les chemins réversibles peuvent être représentés (car on peut parcourir si l'on veut le chemin dans les 2 sens)
 \Leftrightarrow c'est une représentation d'états à l'équilibre

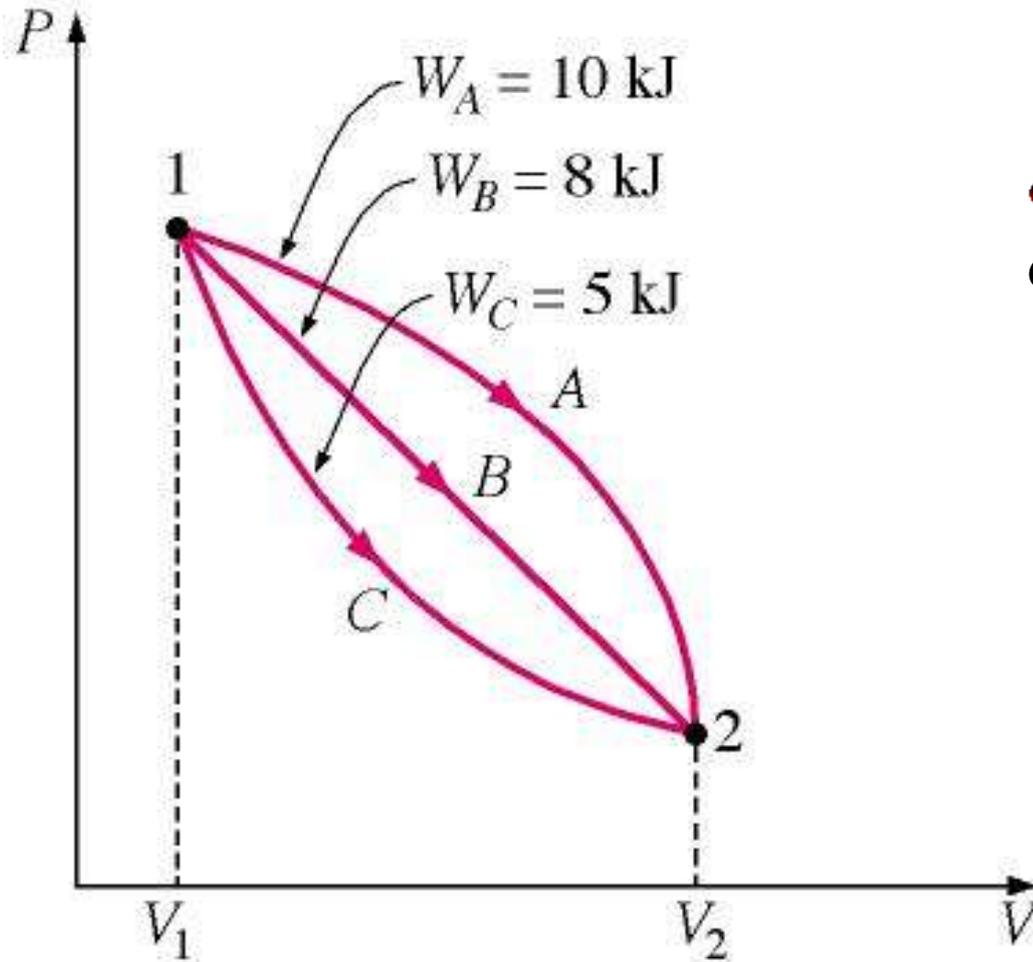


- Intérêt : l'aire sur la courbe représente le travail réalisé.

$$W_{I \rightarrow II} = \int_I^{II} \delta W = - \int_I^{II} P dV$$

- Transformation **isobare** : $P = \text{cte}$
- Transformation **isotherme** : $T = \text{cte}$
- Transformation **isochore** : $V = \text{cte}$
- Transformation **adiabatique** : $Q_{I \rightarrow II} = 0$

Representation de Clapeyron



● Le travail dépend bien du chemin thermodynamique

Chaleurs molaires

Considérons un système avec 1 composant et n moles à l'équilibre :

3 paramètres (P,T,V)

+ = 2 variables indépendants

1 équation d'état

⇒ Les grandeurs thermodynamiques f (2 variables) : (T,P), (T,V), (P,V)

⇒ Evolution du système f (2 variables)

$$(P, T) \rightarrow \delta Q = A dT + B dP = n c_p dT + n h dP$$

$$(T, V) \rightarrow \delta Q = C dT + D dV = n c_v dT + l dV$$

$$(P, V) \rightarrow \delta Q = E dP + F dV = n \lambda dP + \mu dV$$

c_p, c_v : chaleurs molaires

$$[c_p] = [c_v] = \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

h, λ, l, μ : coefficients calorimétriques molaires $[h] = [\lambda] = \text{J mol}^{-1} \text{Pa}^{-1}$

$$[l] = [\mu] = \text{J m}^{-3} = \text{Pa}$$