

Thermodynamique

Cours 5

- **III. Transformations thermodynamiques (cours 4 et 5)**
 - *Energie interne*
 - *Chaleur et Travail*
 - *Premier principe de la thermodynamique : $dU = \delta Q + \delta W$*
 - ***Chaleurs molaires.***
 - ***Chaleurs molaires du gaz parfait***
 - ***Relation de Robert et Mayer***
 - ***Transformations iso (-therme, -bare, -chore), adiabatique***
 - ***Chaleurs latentes***

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 $[h] = [\lambda] = \text{J mol}^{-1} \text{Pa}^{-1}$

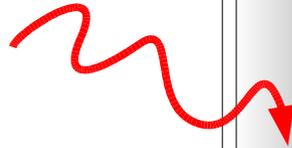
$$[l] = [\mu] = \text{J m}^{-2} = \text{Pa}$$

Les chaleurs molaires c_p et c_v

Evolution isochore

$V = \text{cte}$
(enceinte rigide)

$$\delta Q > 0$$



$$\Rightarrow T \uparrow, p \uparrow, dV = 0$$

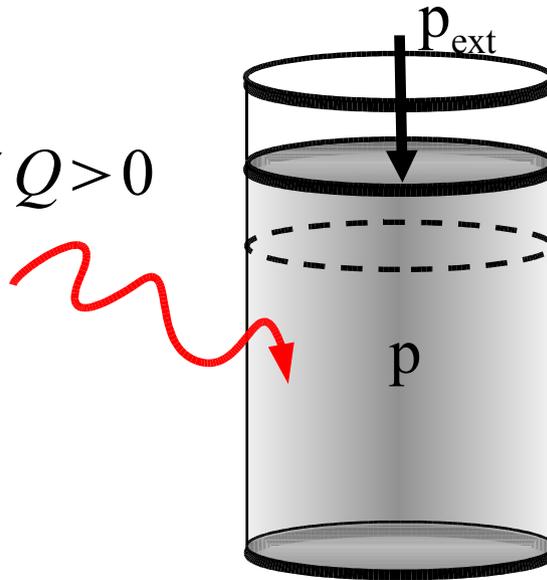
$$\delta Q(T, V) = n c_v dT + l dV$$

$$\delta Q_{\text{isochore}} = n c_v dT$$

Evolution isobare

$p = p_{\text{ext}} = \text{cte}$

$$\delta Q > 0$$



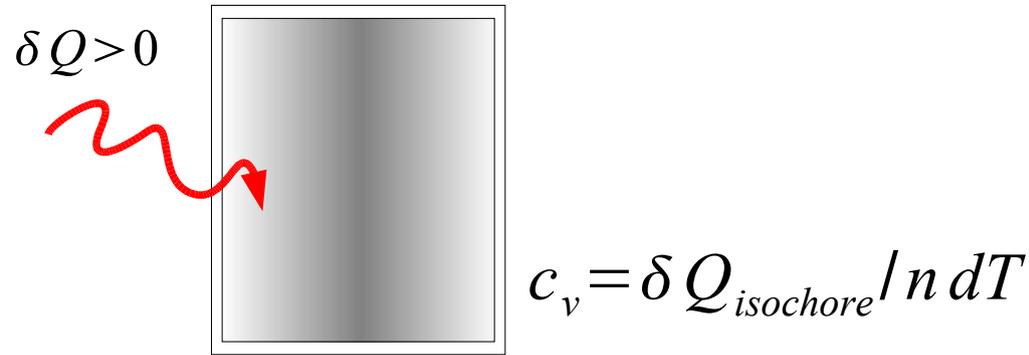
$$\Rightarrow V \uparrow, T \uparrow, dp = 0$$

$$\delta Q(T, p) = n c_p dT + n h dp$$

$$\delta Q_{\text{isobare}} = n c_p dT$$

$$c_p > c_v$$

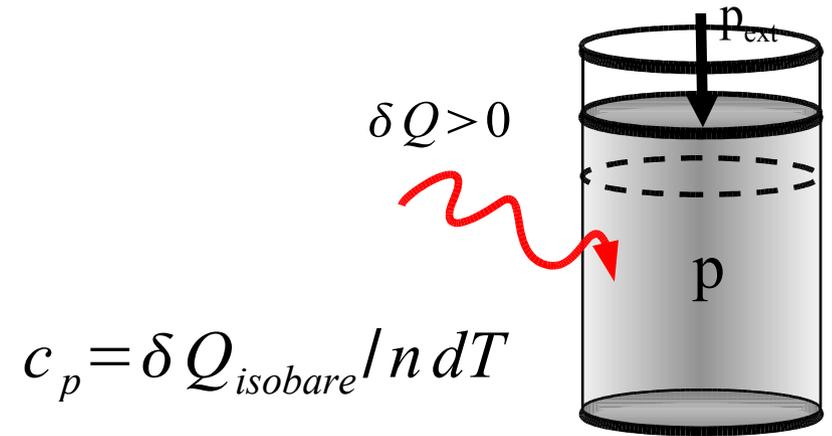
a) Evolution isochore



La chaleur est utilisée pour :

- élever T

b) Evolution isobare



La chaleur est utilisée pour :

- élever T et
- faire du W

Pour l'obtention d'une même augmentation de T dans b) il faut plus de chaleur :

$$\text{Si } dT_{isobare} = dT_{isochore} \Rightarrow \delta Q_{isobare} > \delta Q_{isochore}$$

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{\delta Q_{isobare}}{\delta Q_{isochore}} > 1 \Rightarrow c_p > c_v$$

Les chaleurs molaires du gaz parfait

Equation d'état : $pV = nRT$ (1) Energie interne : $U = \frac{3}{2} nRT$ (2)

Premier principe : $dU = \delta W + \delta Q = -pdV + \delta Q$ (3)

On prend : $\delta Q(V, T) \Rightarrow dQ = nc_v dT + l dV$ (4)

(3) et (4) $\Rightarrow dU = -pdV + nc_v dT + l dV$ (5)

(2) \Rightarrow **Dans un gaz parfait $U=f(T)$** (6)

(5) et (6) $\Rightarrow -pdV + l dV = 0 \Rightarrow l = p$
 $dU = nc_v dT$

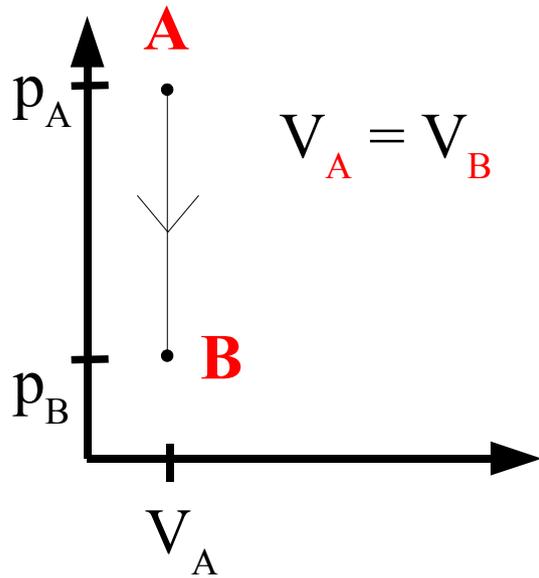
$dU = nc_v dT$ (7)

(2) et (7) $\Rightarrow nc_v dT = \frac{3}{2} nR dT \Rightarrow$

$c_v^{\text{monoatomique}} = \frac{3}{2} R$

$c_v^{\text{diatomique}} = \frac{5}{2} R$

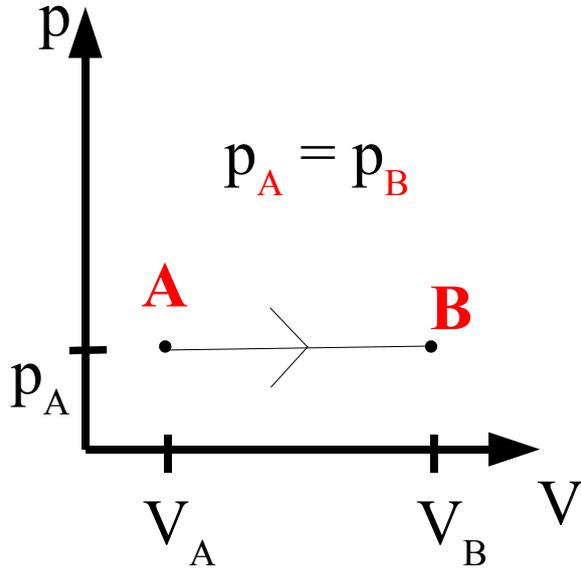
Transformation isochore d'un gaz parfait



$$W_{A \rightarrow B} = - \int_A^B p dV = 0$$

$$\Delta U = Q_{A \rightarrow B} = n c_v \int_A^B dT = n c_v (T_B - T_A)$$

Transformation isobare d'un gaz parfait



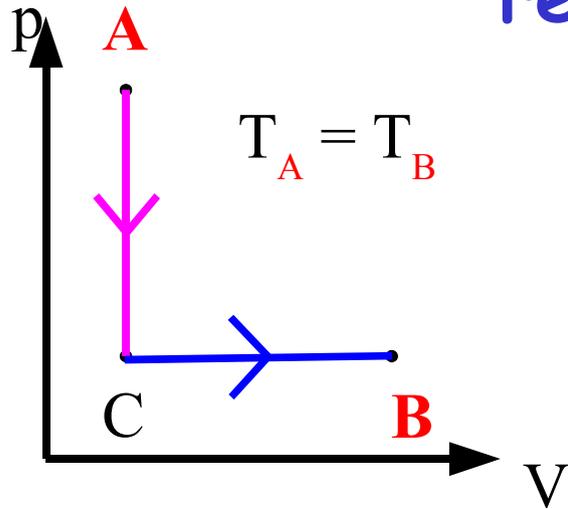
$$W_{A \rightarrow B} = - \int_A^B p dV = - p_A \int_A^B dV = - p_A (V_B - V_A)$$

$$\delta Q = n c_p dT \Rightarrow Q_{A \rightarrow B} = n c_p \int_A^B dT = n c_p (T_B - T_A)$$

$$dU = n c_v dT \Rightarrow \Delta U = n c_v \int_A^B dT = n c_v (T_B - T_A)$$

Vous pourrez vérifier plus tard que $\Delta U = W_{A \rightarrow B} + Q_{A \rightarrow B}$ donne le même résultat (il faudra utiliser la relation de Robert-Mayer)

Relation entre c_v et c_p pour un gaz parfait : relation de Robert-Mayer



- A et B états d'équilibre à la même température.

$$T_A = T_B \Rightarrow$$

$$U_B - U_A = 0 \Rightarrow$$

$$(U_B - U_C) + (U_C - U_A) = 0 \quad (1)$$

Isobare : $W_{C \rightarrow B} = -p_B(V_B - V_C)$

$$Q_{C \rightarrow B} = n c_p (T_B - T_C)$$

$$U_B - U_C = W_{C \rightarrow B} + Q_{C \rightarrow B}$$

Isochore : $W_{A \rightarrow C} = 0$

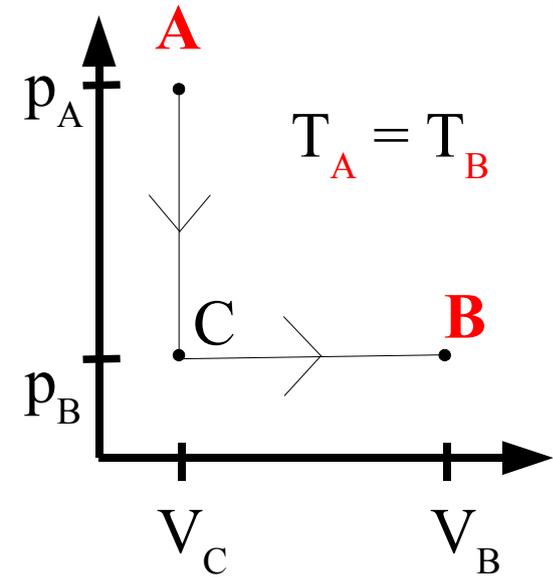
$$Q_{A \rightarrow C} = n c_v (T_C - T_A)$$

$$U_C - U_A = W_{A \rightarrow C} + Q_{A \rightarrow C}$$

$$(1) \Rightarrow W_{C \rightarrow B} + Q_{C \rightarrow B} + W_{A \rightarrow C} + Q_{A \rightarrow C} = 0 \Rightarrow$$

$$-p_B(V_B - V_C) + n c_p (T_B - T_C) + n c_v (T_C - T_A) = 0$$

Relation entre c_v et c_p pour un gaz parfait : relation de Robert-Mayer



$$-p_B(V_B - V_C) + n c_p (T_B - T_C) + n c_v (T_C - T_A) = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} p_B V_B = n R T_B \\ p_B V_C = p_C V_C = n R T_C \end{array} \right\} -p_B(V_B - V_C) = -n R (T_B - T_C)$$

$$\left. \begin{array}{l} -n R (T_B - T_C) + n c_p (T_B - T_C) + n c_v (T_C - T_A) = 0 \\ T_A = T_B \end{array} \right\}$$

$$-n R (T_B - T_C) + n c_p (T_B - T_C) - n c_v (T_B - T_C) = 0$$

$$\Rightarrow -R + c_p - c_v = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{c_p - c_v = R} \quad \text{Relation de Robert-Mayer}$$

Et en effet : $c_p > c_v$

Les chaleurs molaires du gaz parfait

$$c_v^{\text{monoatomique}} = \frac{3}{2} R$$

$$c_v^{\text{diatomique}} = \frac{5}{2} R$$

$$c_p - c_v = R$$

On définit

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

Gaz monoatomique :

$$c_v = \frac{3}{2} R$$

$$c_p = \frac{5}{2} R$$

$$\gamma = \frac{5}{3}$$

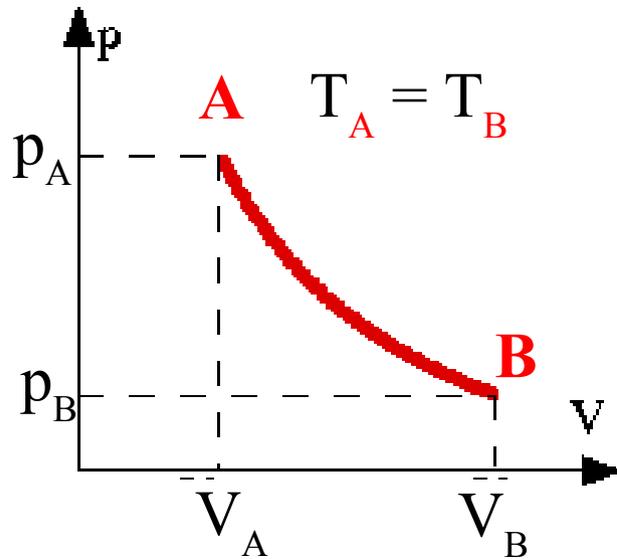
Gaz diatomique :

$$c_v = \frac{5}{2} R$$

$$c_p = \frac{7}{2} R$$

$$\gamma = \frac{7}{5}$$

Transformation isotherme d'un gaz parfait



$$T = cte \Rightarrow (pV = nRT) \Rightarrow pV = cte$$

Isothermes =
Hyperboles équilatérales
dans le diagramme de Clapeyron

$$T = cte \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow (1^{er} pp) \Rightarrow W_{A \rightarrow B} = -Q_{A \rightarrow B}$$

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_A^B p dV = -Q_{A \rightarrow B} \quad \text{que l'on peut intégrer si on connaît } p(V)$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$W_{A \rightarrow B} = -nRT \int_A^B \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_B}{V_A} = -Q_{A \rightarrow B}$$

$$W_{A \rightarrow B}^{isotherme} = -nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Transformation adiabatique d'un gaz parfait

$$\text{Adiabatique} \Leftrightarrow \delta Q = 0 \Rightarrow (1^{\text{er}} \text{ pp}) \Rightarrow dU - \delta W = 0$$

Méthodologie : trouver $p(V)$ et intégrer comme dans le cas précédent

$$\left. \begin{array}{l} \delta W = -p dV \\ dU = n c_v dT \end{array} \right\} n c_v dT + p dV = 0 \quad (1)$$

$$\begin{array}{l} pV = nRT \rightarrow (\text{différentions}) \rightarrow \\ d(pV) = d(nRT) \rightarrow pdV + V dp = nR dT \quad (2) \end{array}$$

Pour obtenir $p(V)$ on élimine dT entre (1) et (2) :

$$n c_v (pdV + V dp) = -nR p dV \rightarrow (c_v + R) pdV + c_v V dp = 0$$

$$\rightarrow \boxed{c_p pdV + c_v V dp = 0} \quad \text{Relation } p(V) \text{ différentielle}$$

Son intégration nous donnera $p(V)$

Transformation adiabatique d'un gaz parfait

$$c_p p dV + c_v V dp = 0 \quad \rightarrow \quad c_p \frac{dV}{V} + c_v \frac{dp}{p} = 0 \quad \rightarrow \quad \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

$$\rightarrow \gamma \int \frac{dV}{V} + \int \frac{dp}{p} = cte \quad \rightarrow \quad \gamma \ln V + \ln p = cte \quad \rightarrow \quad \ln V^\gamma + \ln p = cte$$

$$\rightarrow \ln p V^\gamma = cte \quad \rightarrow \quad p V^\gamma = cte_2$$

$$p V^\gamma = cte$$

D'autres relations :

$$\left. \begin{array}{l} p V^\gamma = cte \\ p V = nRT \end{array} \right\} \begin{array}{l} p^{(1-\gamma)} T^\gamma = cte \\ T V^{(\gamma-1)} = cte \end{array}$$

Calcul du travail :

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_A^B p dV \underset{p V^\gamma = K}{=} - \int_A^B K V^{-\gamma} dV = -K \int_A^B V^{-\gamma} dV$$

$$= -K \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \right]_A^B = \frac{K}{\gamma-1} \left(V_B^{1-\gamma} - V_A^{1-\gamma} \right) = \frac{1}{\gamma-1} \left(K V_B V_B^{-\gamma} - K V_A V_A^{-\gamma} \right)$$

Travail adiabatique d'un gaz parfait

$$W = \frac{1}{\gamma - 1} \left(K V_B V_B^{-\gamma} - K V_A V_A^{-\gamma} \right) = \frac{1}{\gamma - 1} \left(p_B V_B - p_A V_A \right)$$

$$p V^\gamma = K \rightarrow p = K V^{-\gamma}$$

mais $P V = n R T$ donc $W = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_B - T_A)$ } $c_v = \frac{R}{\gamma - 1}$

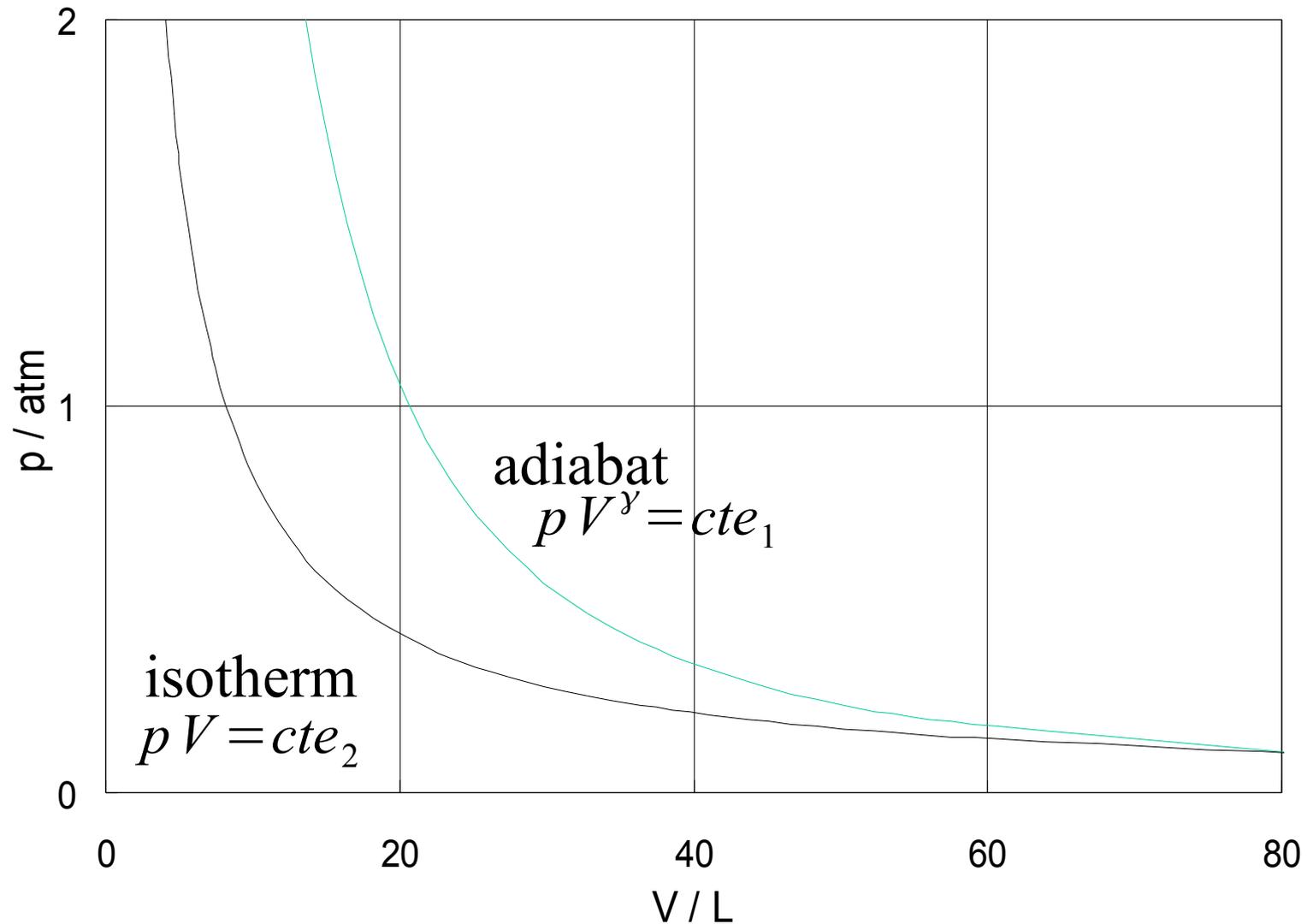
Pour un gaz parfait $U = n c_v T \Rightarrow \Delta U = n c_v (T_B - T_A)$

$$\left(\text{On savait déjà : } c_p - c_v = R \Rightarrow \frac{c_p}{c_v} - 1 = \frac{R}{c_v} \Rightarrow \gamma - 1 = \frac{R}{c_v} \right)$$

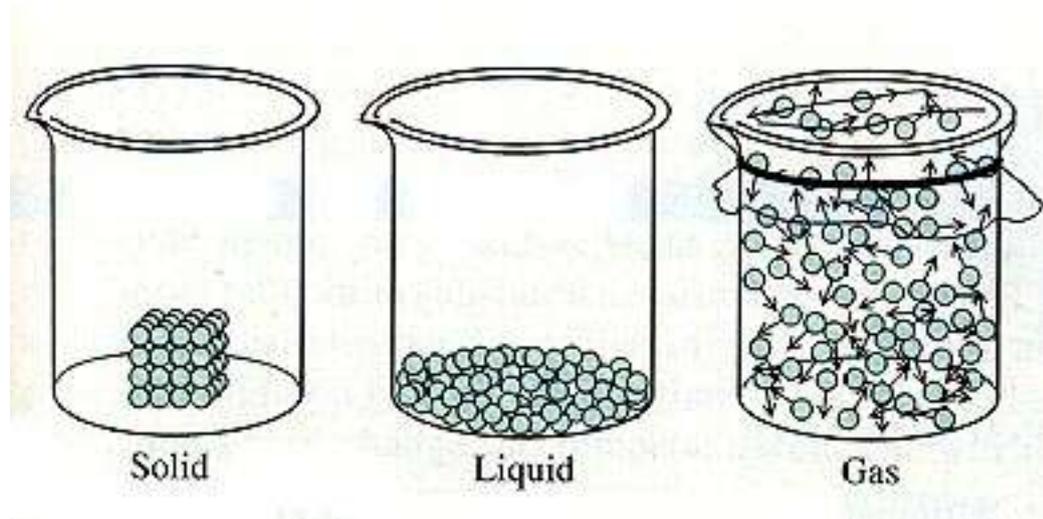
$$W_{A \rightarrow B}^{\text{adiabatique}} = \frac{1}{\gamma - 1} (p_B V_B - p_A V_A)$$

$$W_{A \rightarrow B}^{\text{adiabatique}} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_B - T_A)$$

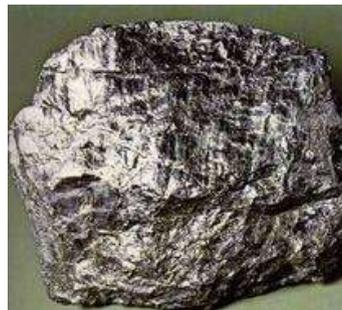
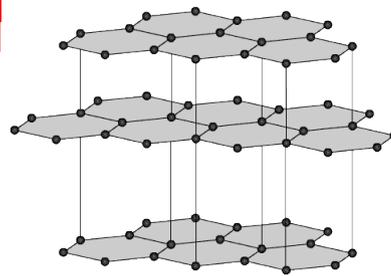
Adiabatiques et Isothermes



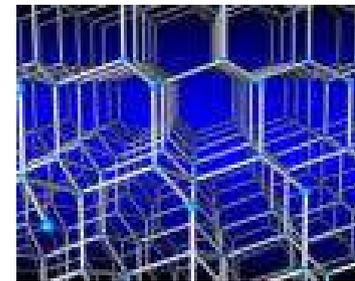
Les chaleurs latentes



→ T



Haute p
+
Haute T



Lors des transformations de phase, l'énergie cédée au système est investie en réaliser la transformation

Les chaleurs latentes

- Si la transformation est obtenue par apport de chaleur (fusion, vaporisation, sublimation)

$\Rightarrow T = \text{cte pendant la transformation}$

- La chaleur nécessaire à la transformation est proportionnelle à la quantité de matière transformée :

$$\delta Q = l \, dn \quad l : \text{Chaleur latente molaire} \quad [l] = \text{J mol}^{-1}$$

$$\delta Q = l_m \, dm \quad l_m : \text{Chaleur latente massique} \quad [l_m] = \text{J Kg}^{-1}$$