

Thermodynamique et gaz parfaits

Introduction:

Qu'est-ce que la thermodynamique? Je pense que vous en avez tous une petite idée puisque vous avez déjà eu le cours de thermochimie. La thermophysique c'est l'étude de tous les phénomènes qui font intervenir la température (du grec thermos ☺), elle permet donc de faire le lien entre les phénomènes thermiques, mécaniques, électriques et chimiques.

La thermophysique a pour objets d'étude des systèmes macroscopiques (c'est-à-dire comportant un grand nombre de particules).

Pour bien comprendre la thermodynamique, je pense qu'il faut commencer par bien maîtriser le lexique approprié (et ça vous fera un rappel valable également pour la thermochimie).

C'est maintenant habituel, pour une présentation plus claire, ce cours sera séparé en différents chapitres et ne suivra pas forcément l'ordre des diapos du professeur mais en restituera le contenu.

Chapitre 1 Lexique de thermodynamique

I. Description des systèmes en thermodynamique

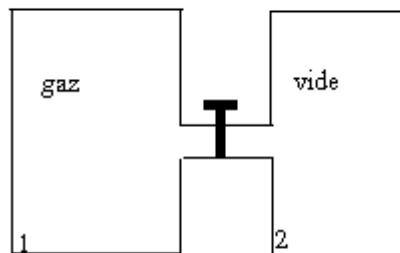
1. Système thermodynamique

Un système thermodynamique est un système macroscopique (très grand nombre de particules) défini comme le contenu d'une région macroscopique de l'espace délimitée par une surface fermée, réelle ou fictive.

On distingue le système du reste du monde, appelé milieu extérieur.

Le système doit toujours être défini très précisément. C'est donc la première chose qu'on fera dans un exercice de thermodynamique.

Exemple:



A $t = 0$, on ouvre le robinet central.

EF (état final) : le gaz s'est réparti dans 1 et 2.

On peut définir différents systèmes pour ce même problème:

- le contenu de 1 + 2 → système fermé
- le contenu de 1 → système ouvert
- le contenu de 1 + 2 + récipient → système fermé

Définition des différents types de système:

- **Systèmes fermés/ouverts:** un système est **fermé** s'il n'échange pas de matière avec l'extérieur. Sinon, il est **ouvert**.

Attention: un système fermé peut par contre échanger de l'énergie sous forme de travail ou chaleur avec l'extérieur.

- **Système isolé:** c'est un système fermé qui n'échange pas d'énergie avec l'extérieur. L'énergie d'un tel système est conservée, c'est-à-dire $\Delta U = 0$.

Attention: la réciproque n'est pas vraie → un système fermé n'est pas forcément un système isolé, il peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur, on a donc dans la plupart des cas $\Delta U \neq 0$.

- **Système homogène:** il possède les mêmes propriétés physiques en tout point : par exemple, sa pression et sa température sont uniformes.

2. Etat d'équilibre thermodynamique

Un état d'équilibre thermodynamique est caractérisé par la stationnarité dans le temps du système observé à l'échelle macroscopique: les grandeurs physiques mesurables macroscopiquement (pression, température, masse volumique,...) restent constantes dans le temps. Un système thermodynamique à l'équilibre est alors entièrement caractérisé par un petit nombre de paramètres macroscopiques bien définis.

Remarque: il y a calme apparent du système en équilibre à l'échelle macroscopique. Mais à l'échelle microscopique, il existe une très grande agitation moléculaire. La stationnarité à l'échelle macroscopique est due à un effet de moyenne qui montre en fait que les variables microscopiques fluctuent autour de leur valeur moyenne (là ça commence à ressembler à de la biostats et comme j'aime pas trop ça on va pas se lancer dans de grandes explications qui ne vous seront pas utiles au concours...).

Lors de l'évolution d'un système, le système est en général hors équilibre et les grandeurs thermodynamiques ne sont pas nécessairement toutes définies pendant l'évolution.

3. Variables d'état, équations d'état, fonctions d'état

- **Variables d'état:** ce sont les variables macroscopiques permettant de décrire un système thermodynamique à l'équilibre.

Exemples:

- N: le nombre de molécules
- n: le nombre de moles
- m: la masse
- V: le volume
- P: la pression
- T: la température
- U: l'énergie interne
- ρ : la masse volumique

NB: cette liste est non exhaustive...

- **Equations d'état:** les variables d'état ne sont pas toutes indépendantes et sont reliées entre elles par des équations d'état.

Exemples: $PV = nRT$; $U = \frac{3}{2} nRT$

- **Variables d'état indépendantes:** pour décrire un système thermodynamique à l'équilibre, on choisit un jeu de variables d'état indépendantes adaptées au problème considéré. Pour un système homogène, 3 variables d'état sont indépendantes. Plusieurs choix sont possibles: (N, V, T), (N, P, T), (N, V, P), (N, V, U) etc... Si le système est fermé, N n'est pas une variable!

- **Fonctions d'état:** une fois les variables d'état indépendantes choisies pour la description, les autres variables d'état deviennent des fonctions de ces variables choisies. On les appelle alors fonctions d'état.

Propriétés: variables, fonctions et équations d'état ne sont définies qu'à l'équilibre thermodynamique. Fonctions et variables d'état ne dépendent que de l'état du système, pas de son histoire.

4. Variables extensives, intensives

Propriétés:

- On associe à une grandeur extensive des grandeurs intensives. Par exemple, grandeur massique associée : $x = \frac{X}{m}$ avec m masse du système ou une grandeur molaire associée : $X_m = \frac{X}{n}$ avec n nombre de moles du système.
- Le rapport de deux grandeurs extensives est intensif; le produit d'une grandeur extensive par une grandeur intensive est extensif; le produit de deux grandeurs intensives est intensif.
- Dans une relation, on doit nécessairement avoir : «extensif = extensif» ou «intensif = intensif» mais jamais «extensif = intensif» ce qui révélerait une erreur. En thermodynamique, on vérifiera donc ceci en plus de l'homogénéité.

Exemple: $PV = nRT$

P est une grandeur extensive et V est une grandeur intensive → PV est donc extensif

n est une grandeur extensive, R est une constante et T est une grandeur intensive → nRT est donc extensif

→ «extensif = extensif» → ok

II. Transformations

1. Circonstances dans lesquelles s'effectue la transformation

La transformation peut être:

- **isotherme:** le système garde sa température constante pendant la transformation
- **isobare:** le système garde sa pression constante pendant la transformation
- **isochore:** le système garde son volume constant pendant la transformation
- si la transformation est celle d'un **système isolé:** le système garde son énergie constante pendant la transformation
- **monotherme:** le milieu extérieur garde une température constante pendant la transformation: le milieu extérieur constitue alors pour cette transformation un réservoir de température ou thermostat
- **monobare:** le milieu extérieur garde une pression constante pendant la transformation; le milieu extérieur constitue alors pour cette transformation un réservoir de pression.
- **Un réservoir de température ou thermostat** est un système qui garde sa température constante quel que soient les transferts thermiques échangés avec les autres systèmes. Pour avoir cette propriété, le réservoir doit être beaucoup plus gros que les autres systèmes

avec lesquels les échanges ont lieu (ex: lac, atmosphère...).

- **Un réservoir de pression** est un système qui garde sa pression constante quel que soit le volume échangé avec d'autres systèmes (ex: atmosphère).
- **Parois adiabatiques ou récipient calorifugé** : un système entouré de parois adiabatiques ou contenu dans un récipient calorifugé est tel que la température est insensible aux variations de température extérieures. Ces parois empêchent les transferts thermiques avec l'extérieur.
- **Transformation adiabatique**: c'est la transformation d'un système calorifugé, c'est-à-dire contenu dans un récipient dont les parois sont adiabatiques. Lors de cette transformation, il n'existe donc pas de transfert thermique avec l'extérieur.
- **Cycle**: suite de transformations au bout desquelles le système reprend son état d'équilibre initial, on a donc état d'équilibre initial = état d'équilibre final. La variation d'une fonction d'état lors d'une transformation cyclique est donc nulle.

Chapitre 2 Gaz parfait – Pression et Température

I. Pression et température

1. Pression dans un fluide

Fluide: ensemble de molécules dont la forme s'adapte aux contraintes extérieures. On distingue donc les liquides (qui sont quasiment incompressibles et occupent donc un volume constant) et les gaz (qui se répandent dans tout le volume qui leur est accessible).

On définit la force de pression qui s'exerce orthogonalement à une paroi de l'enceinte contenant le fluide par la formule suivante :

$$P = \frac{dF}{dS}$$

dS est une portion de surface

dF est la force de pression exercée par le fluide sur dS

P est la pression en un point M quelconque du fluide, P est toujours positive

Dimension de P :

$$[P] = \frac{[F]}{[S]} = [M][L]^{-1}[T]^{-2}$$

Unité SI: le Pascal (Pa).

La pression est classiquement exprimée dans d'autres unités:

- le bar : 1 bar = 10^5 Pa (unité favorite des carabins :p)
- l'atmosphère : 1 atm = 1,013 bar = $1,013 \cdot 10^5$ Pa
- les cm de mercure (Hg): 1 atm = 75,9 cm de Hg

Attention : dans les exercices, il ne faut pas oublier d'exprimer les pressions en Pascal sinon le résultat numérique sera très certainement faux!

2. Gaz parfaits

Un gaz parfait est un gaz qui vérifie l'équation d'état suivante:

$$PV = nRT$$

P: pression du gaz exprimée en Pa.

V: volume du gaz exprimé en m³ (et pas en L attention !!!!)

n: quantité de matière exprimée en mol

R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹ appelée constante des gaz parfaits

T: la température exprimée en K

II. Théorie cinétique du gaz parfait monoatomique

Cette partie reprend la diapo 35 du cours de thermophysique, c'est une partie qui n'est pas simple et qui nécessite un véritable effort de compréhension. Fort heureusement on vous demande uniquement de savoir utiliser les formules obtenues à la fin. Cependant, il est toujours plus facile d'apprendre une fois qu'on a compris.

Je vais donc raisonner étape par étape pour essayer de ne pas vous perdre en chemin.

1. Hypothèse et modèle

On considère N atomes identiques de masse m dans un volume V de gaz.

Le gaz est supposé être à l'équilibre thermodynamique (on n'observe plus d'évolution macroscopique).

On suppose l'effet des forces extérieures volumiques (le poids par exemple) négligeables.

Les atomes sont répartis de façon homogène dans tout le gaz accessible.

On peut définir la densité particulaire n° comme étant le nombre d'atomes par unité de volume, identique en tout point:

$$n^\circ = \frac{N}{V}$$

Modèle du gaz parfait monoatomique:

- Il possède une faible densité moléculaire (un gaz parfait est comme un gaz réel très dilué)
Si on considère l comme étant la distance moyenne entre 2 atomes, on doit faire 2 hypothèses:

a): $l \gg$ taille caractéristique de l'atome \rightarrow l'atome est assimilé à un point matériel

b): $l \gg$ portée de la force entre 2 atomes \rightarrow on néglige donc la force entre les atomes (les seules interactions prises en compte sont les interactions de contact ; par exemple les interactions au cours des chocs entre les atomes et la paroi).

- Hypothèse du chaos moléculaire:

Il existe un mouvement d'origine thermique totalement désordonné \rightarrow propriétés de la distribution statistique des vitesses dans le gaz (diapo 34)

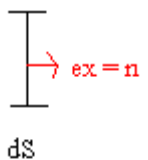
On considère un petit échantillon de volume ; on note $\{ \vec{v}_i \}$ l'ensemble des vecteurs vitesses dans ce volume.

Hypothèses:

- a): on suppose qu'il y a stationnarité de la distribution des vitesses $\{ \vec{v}_i \}$ dans le volume c'est-à-dire qu'elle n'évolue pas au cours du temps (équilibre thermodynamique).
 b): homogénéité de la distribution des vitesses : $\{ \vec{v}_i \}$ dans le volume en M est le même que $\{ \vec{v}_i \}$ dans le volume en M'
 c): isotropie dans la distribution des vitesses : toutes les directions des vecteurs vitesses sont équiprobables, $\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$: il n'y a pas de mouvement d'ensemble macroscopique du gaz.

2. Pression cinétique du gaz parfait monoatomique

But : relier P aux paramètres microscopiques du gaz.

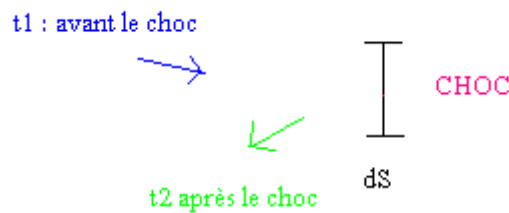


$$\|\vec{n}\| = 1$$

$$dF_{\text{gaz sur } dS} = P dS \vec{n} = P dS \vec{e}_x \quad (\text{observation à l'échelle macroscopique})$$

origine microscopique: forces exercées par différents atomes qui vont subir un choc sur dS (dS est un petit élément de surface de la paroi du récipient).

1ère étape: choc d'un atome sur dS



t_1 est l'instant avant le choc, M_i a un mouvement rectiligne uniforme avec une vitesse $\vec{v}_{i\text{avt}}$
 t_2 est l'instant après le choc, M_i a un mouvement rectiligne uniforme avec une vitesse $\vec{v}_{i\text{ap}}$

Au niveau du point de choc il existe une force \vec{f}_i exercée par l'atome sur la paroi.

On applique le PFD à l'atome M_i à l'instant t compris entre t_1 et t_2 :

$$m \frac{d\vec{v}_i}{dt} = -\vec{f}_i \quad (\text{le signe } - \text{ indique qu'on considère la force exercée par la paroi sur l'atome})$$

$$\int \vec{f}_i dt = -m \int \left[\frac{d\vec{v}_i}{dt} dt \right] = -m (\vec{v}_{i\text{avt}} - \vec{v}_{i\text{ap}})$$

2ème étape : lien avec $d\vec{F}$

Du point de vue macroscopique le $d\vec{F}$ mesuré est une valeur moyenne temporelle des \vec{f}_i .
 $d\vec{F}$ résulte d'un grand nombre de choc.

$$d\vec{F} = \langle \vec{f} \rangle_{\Delta t} = \frac{1}{(\Delta t)} \int \vec{f} dt \quad \text{Avec} \quad \vec{f} = \sum \vec{f}_i$$

$$\text{D'où } d\vec{F} = \frac{1}{(\Delta t)} \sum (\int \vec{f}_i dt) = \frac{1}{(\Delta t)} \sum (v_{i\text{avt}} - v_{i\text{ap}})$$

3^{ème} étape : évaluation de Σ

1^{ère} méthode: on utilise des probabilités de vecteurs vitesses pour évaluer les sommes (propriétés d'isotropie, d'homogénéité et de stationnarité) → trop compliqué!

2^{ème} méthode : on rajoute des hypothèses pour traduire de façon très simplifiée les propriétés précédentes

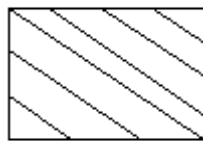
hypothèse: tous les atomes ont une même vitesse en norme v^* et que leurs directions sont équiprobables (1/6 selon x, 1/6 selon -x, 1/6 selon y, etc...).

On définit v^* comme étant la vitesse quadratique moyenne : $v^\circ = \sqrt{\langle v \rangle}$ avec $v^* = v^\circ$

$$d\vec{F} = P dS \vec{e}_x$$

$$\sum (v_{i\text{avt}} - v_{i\text{ap}}) = \sum (2v^\circ \vec{e}_x) = \delta N \times 2v^\circ \vec{e}_x$$

$$\text{car } v_{i\text{avt}} = v^\circ \vec{e}_x \text{ et } v_{i\text{ap}} = -v^\circ \vec{e}_x$$



$v^* \Delta t dS$

Les atomes subissant un choc sur dS entre t_0 et $t_0 + \Delta t$ sont dans le volume hachuré $v^* \Delta t dS$.

Calculons le nombre total d'atomes dans ce volume : $(N/V) v^* \Delta t dS$

Seul 1/6 de ces atomes va cogner sur dS (ceux qui sont dirigés selon x).

$$\delta N = \left(\frac{1}{6}\right) \times \left(\frac{N}{V}\right) \times v^\circ \Delta t dS$$

$$d\vec{F} = \frac{m}{(\Delta t)} \sum (v_{i\text{avt}} - v_{i\text{ap}}) = \frac{m}{(\Delta t)} 2 \delta N v^\circ \vec{e}_x = \frac{m}{(\Delta t)} 2 \times \left(\frac{1}{6}\right) \times \left(\frac{N}{V}\right) \times v^{\circ 2} dS \Delta t \vec{e}_x$$

$$d\vec{F} = \frac{m}{3} n^\circ v^{\circ 2} dS \vec{e}_x$$

$$\text{or } d\vec{F} = P dS \vec{e}_x \text{ donc } P = \frac{1}{3} m n^\circ v^{\circ 2} \text{ ou } P = \frac{1}{3} m n^* v^{*2}$$

P est la pression cinétique du gaz parfait monoatomique

m est la masse de l'atome

$n^* = n^\circ = N/V$ est le nombre d'atomes par unité de volume

v^* ou v° est la vitesse quadratique moyenne

P est donc la pression qui règne dans le gaz, elle permet de déterminer v^* .

Energie cinétique moyenne d'un atome : $\langle ec \rangle = \frac{1}{2} m v^2$

$$P = \left(\frac{2}{3}\right) \times n \times \left(\frac{1}{2} m v^2\right)$$

$$P = \frac{2}{3} n \langle ec \rangle$$

Plus le nombre d'atomes par unité de volume est grand et plus la pression est grande.
Plus $\langle ec \rangle$ est grande, plus la pression est grande.

3. Température cinétique du gaz parfait monoatomique

$$PV = nRT \quad \text{et} \quad n = \frac{N}{Na} \quad \text{avec } Na \text{ constante d'Avogadro} = 6,02 \cdot 10^{23}$$

$$\frac{1}{3} m \frac{N}{V} v^2 V = \frac{N}{Na} \times R \times T$$

De plus $k_B = \frac{R}{Na} = 1,38 \cdot 10^{-23} J.K^{-1}$ k_B est la constante de Boltzman.

$$\frac{1}{3} m v^2 = k_B T$$

$$\langle ec \rangle = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{et} \quad P = n k_B T$$

L'énergie cinétique moyenne d'un atome vaut $\frac{3}{2} k_B T$ pour un gaz parfait monoatomique.
La température est donc définie comme une agitation thermique.

4. Energie interne

Définition: l'énergie interne d'un système est à la somme des énergies cinétiques et de l'énergie potentielle interne.

Dans notre cas l'énergie potentielle interne est nulle car on a négligé les interactions entre atomes.

$$U_{GPM} = \sum \left(\frac{1}{2}\right) m v_i^2 = \frac{1}{2} m \sum v_i^2 = \frac{1}{2} m N v^2$$

$$U_{GPM} = \frac{3}{2} N k_B = \frac{3}{2} nRT$$

L'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique ne dépend que de n et de T (2 variables macroscopiques).

U_{GPM} est une **fonction d'état** (c'est-à-dire une variable qui ne dépend que de l'état macroscopique du système).

5. Gaz parfait diatomique

En effectuant un raisonnement similaire on trouve : $U_{GDM} = \frac{5}{2} nRT = \frac{5}{2} N k_B T$

Chapitre 3 Premier principe de la thermodynamique

I. Définition de l'énergie interne

1. Nécessité de l'introduction de U – Définition

En thermodynamique l'énergie mécanique à l'échelle macroscopique n'est pas suffisante pour faire des bilans énergétiques complets.

On définit alors l'énergie interne U du système comme étant la somme des énergies cinétiques associées au mouvement individuels des atomes et l'énergie potentielle interne.

$$U = \sum E_{c_i} + E_{p_{interne}}$$

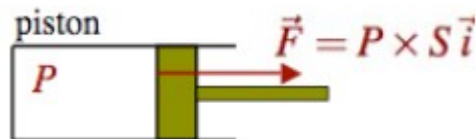
On rappelle que $U_{GPM} = \frac{3}{2} nRT$

U est en fait une **fonction d'état** (elle ne dépend que d'un petit nombre de paramètres macroscopiques).

U est une grandeur **extensive**.

II. Echanges d'énergie – Travail des forces de pression

1. Travail des forces de pression



On suppose que le piston se déplace très lentement (cas d'une transformation quasi-statique (QS)); le gaz peut donc être considéré à chaque instant comme étant en équilibre thermodynamique. On peut donc définir la pression P dans le gaz à chaque instant.

$d\vec{l}$ Est le déplacement infinitésimal du piston

δW_{QS} est le travail infinitésimal algébriquement reçu par le gaz pendant le déplacement $d\vec{l}$ du piston aussi appelé travail infinitésimal des forces de pression pour une transformation QS.

$$\delta W_{QS} = f_{sr\text{ gaz}}^{\vec{}} \cdot d\vec{l} = f_{piston\text{ sr gaz}}^{\vec{}} \cdot d\vec{l} = -f_{gaz\text{ sr piston}}^{\vec{}}$$

$$f_{gaz\text{ sr piston}}^{\vec{}} = PS\vec{n} \text{ avec } \vec{n} \text{ vecteur unitaire orthogonal à la surface du piston.}$$

$$\delta W_{QS} = -PS\vec{n} \cdot d\vec{l} \quad (\text{S surface du piston})$$

$S\vec{n} \cdot d\vec{l} = dV$ représente la variation algébrique de volume de gaz.

$$\delta W_{QS} = -PdV$$

- Si le piston se déplace vers la droite, le gaz se détend, son volume augmente, $dV > 0 \rightarrow \delta W_{QS} > 0 \rightarrow$ le gaz cède en fait un travail à l'extérieur
- Si le piston se déplace vers la gauche, le gaz se comprime, son volume diminue, $dV < 0 \rightarrow \delta W_{QS} < 0$, le gaz reçoit effectivement un travail

2. Diagramme de Clapeyron ou diagramme de Watt

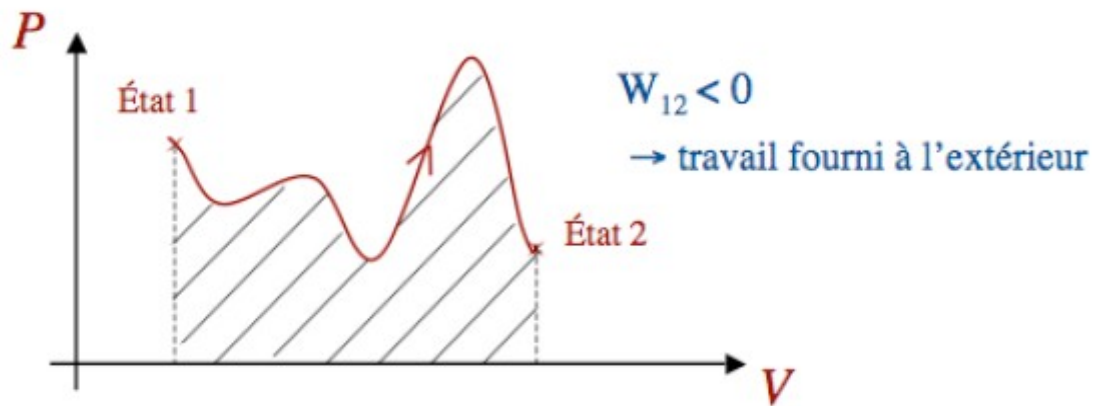


Diagramme qui représente $P = f(V)$.

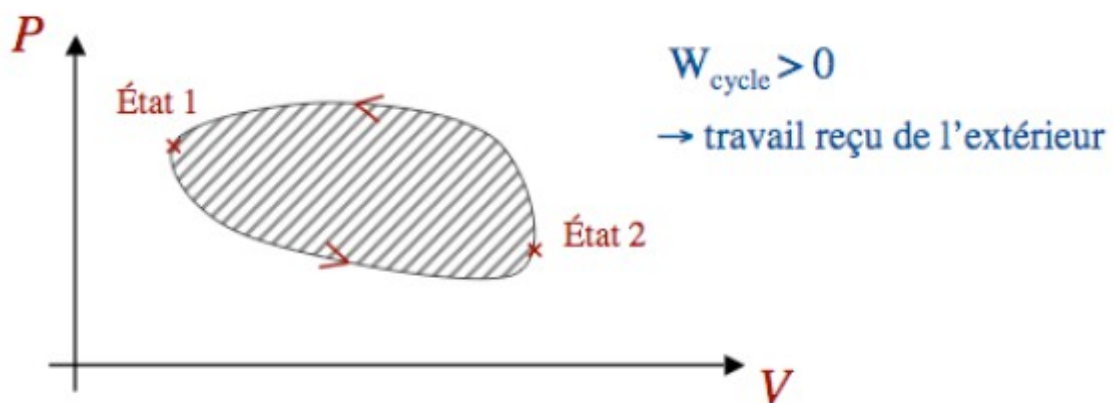
P est la pression du gaz et V son volume.

Le travail est représenté par l'aire hachurée sous la courbe.

Le signe de W dépend du sens du parcours :

- si on va dans le sens des volumes croissants (c'est le cas ici), $dV > 0 \rightarrow -PdV < 0 \rightarrow W < 0$
- inversement, dans le sens des volumes décroissants, $dV < 0 \rightarrow -PdV > 0 \rightarrow W > 0$

CP: cas d'une transformation cyclique ($EI = EF$)



L'aire du cycle représente le travail.

Le signe de W dépend également du sens de parcours:

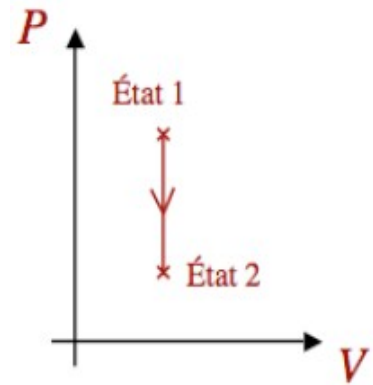
- $W < 0$ si le cycle est parcouru dans le sens horaire (sens des aiguilles d'une montre ou sens anti-trigonométrique)
- $W > 0$ si le cycle est parcouru en sens inverse (sens anti-horaire ou sens trigonométrique)

Les forces de pression sont non conservatives, leur travail de l'état 1 à l'état 2 dépend de la transformation subie entre 1 et 2; en particulier, sur un cycle, le travail des forces de pression n'est en général pas nul (contrairement à la variation d'énergie interne).

3. Transformations particulières

a. cas d'une transformation isochore ($V = \text{cste}$)

$$V = \text{cste} \rightarrow dV = 0 \rightarrow W = 0$$

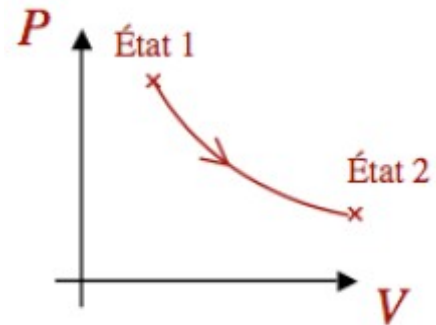


b. cas d'une transformation isotherme ($T = \text{cste} = T_0$)

$$W = \int -PdV \text{ avec } P = \frac{nRT}{V}$$

Comme la transformation est isotherme, on a : $T = \text{cste} = T_0$

$$\text{D'où, } W = -nRT_0 \int \left(\frac{dV}{V}\right) = -nRT_0 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$



III. Premier principe de la thermodynamique

1. Énoncé

- L'énergie interne est une grandeur extensive
- L'énergie interne d'un système à l'équilibre thermodynamique est une fonction d'état
- Quand un système fermé évolue entre 2 états d'équilibre, EI et EF on a :

$$\Delta U = W + Q$$

ΔU est la variation d'énergie interne entre l'état initial et l'état final;

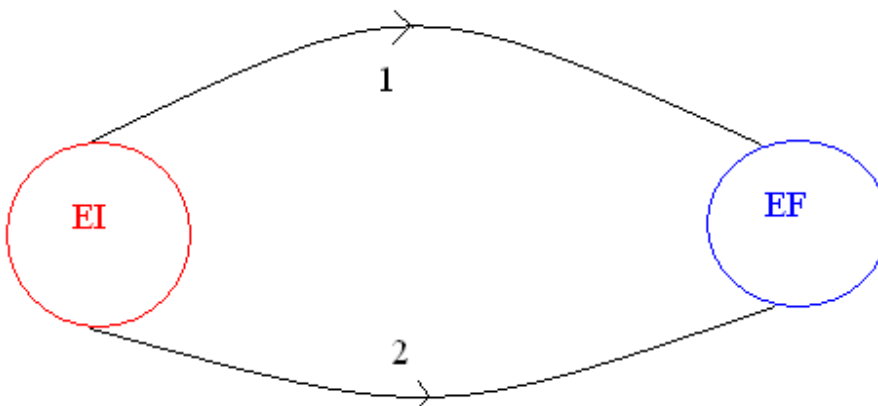
W est le travail manométrique (= travail des forces de pression) algébriquement reçu par le système.

Q est le transfert thermique algébriquement reçu par le système.

Remarque:

L'énergie interne ne dépend que d'un petit nombre de variables macroscopiques caractérisant le système à l'équilibre.

$\Delta U = U_F - U_I$ est indépendante du chemin pour aller de I à F.



$$\Delta U_1 = \Delta U_2$$

Sur un cycle: $\Delta U = 0$

Le bilan d'énergie postule l'équivalence entre le travail et la chaleur. W et Q sont algébriquement reçus (c'est-à-dire peuvent être négatifs ou positifs).

Unité SI de U : le Joule (J).

Attention aux notations : on n'écrit jamais ΔW ou ΔQ car W et Q ne sont pas des fonctions d'état en général, elles dépendent du trajet suivi entre I et F.

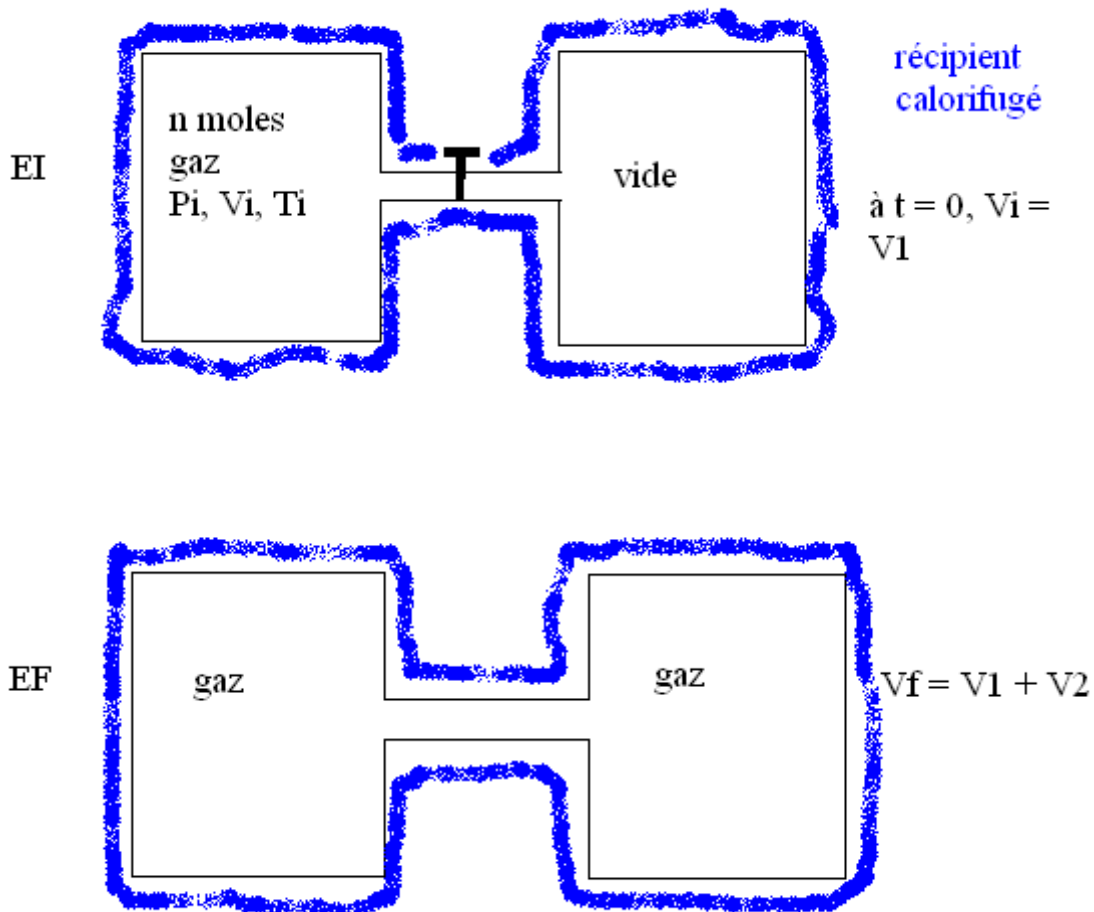
Pour une transformation QS infinitésimale entre deux états d'équilibre infiniment proches on écrit :

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

Intérêts du premier principe:

- Il permet de déterminer Q .
- Lors d'une transformation adiabatique ($Q = 0$), il donne une équation supplémentaire permettant de déterminer l'état final.

2. Illustration : la détente de Joule – Gay Lussac



Système considéré: {récipient + son contenu} → système fermé

On applique le premier principe entre EI et EF

$$\Delta U = W + Q$$

$Q = 0$ car le récipient est calorifugé.

$W = 0$ car le volume du système reste constant.

$\rightarrow \Delta U = 0$

$\Delta U = \Delta U$ (récipient) + ΔU (gaz)

On suppose que ΔU (récipient) est négligeable.

$\Delta U = \Delta U$ (gaz) = 0.

On suppose que le gaz est modélisable par un gaz parfait, qui dépend donc de la température.

$U(T_f) = U(T_i) \rightarrow T_i = T_f$

Un gaz parfait subit une détente de Joule – Gay Lussac sans variation de température.

1ère loi de Joule:

Un gaz suit la 1ère loi de Joule si il subit une détente de Joule – Gay Lussac sans variation de température. Autrement dit son énergie interne ne dépend que de T.

3. Cas d'une transformation isochore ($V = \text{cste}$)

$dV = 0 \rightarrow W = 0 \rightarrow \Delta U = Q$

Dans le cas d'une transformation isochore sans travail autre que celui des forces de pression, le transfert thermique s'identifie à la variation d'énergie interne.

IV. Capacités thermiques ou calorifiques d'un gaz

Hypothèse : on considère un système homogène fermé (2 variables macroscopiques suffisent pour le décrire).

1. Définitions

a. capacité calorifique à volume constant notée C_V

$U = U(T, V)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{/V} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{/T} dV$$

$C_V = f(T, V)$

Capacité calorifique à volume constant : $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{/V}$

$C_V > 0$, c'est une grandeur **extensive**. Unité SI : $J.K^{-1}$

Grandeurs intensives associées:

- Capacité calorifique à volume constant massique ou chaleur massique

$$c_V = \frac{C_V}{m} \quad m \text{ est la masse du système; unité SI : } J.K^{-1}.kg^{-1}$$

- Capacité calorifique à volume constant molaire

$$c_{Vm} = \frac{C_V}{n} \quad n \text{ est le nombre de moles; unité SI : } J.K^{-1}.mol^{-1}$$

b. Capacité calorifique à pression constante notée C_p

$$C_p = f(T, P)$$

Rappel: H : fonction d'état enthalpie (vous avez abordé la notion d'enthalpie en thermochimie, vous ne l'aborderez pas en physique, seulement pour introduire la notion de capacité calorifique correctement, il faut normalement introduire au préalable la notion d'enthalpie, je ne reviens pas dessus dans ce cours, si vous avez des questions à ce propos, n'hésitez pas à me contacter par mail).

$$H = f(T, P)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

$C_p > 0$, c'est une grandeur **extensive**; unité SI : $J.K^{-1}$

Grandeurs intensives associées:

- Capacité calorifique à pression constante massique

$$c_p = \frac{C_p}{m}$$

- Capacité calorifique à pression constante molaire

$$c_{pm} = \frac{C_p}{n}$$

2. Cas des gaz parfaits

Rappel de la loi de Joule: l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température autrement dit $U_{GP} = n f(T)$

$$\text{D'où } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \rightarrow C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \frac{dU}{dT} = C_v(T)$$

$$dU_{GP} = C_v dT \quad \text{de plus à volume constant, } dU = \delta Q \text{ d'où } \delta Q = C_v dT$$

On rappelle la définition de H : $H = U + PV = n f(T) + nRT$

Donc $H_{GP} = n g(T)$, l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

$$\text{D'où } \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \rightarrow C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{dH}{dT}$$

$$dH = C_p dT \quad \text{de plus à pression constante } dH = \delta Q \text{ d'où } \delta Q = C_p dT$$

Remarque:

Pour un gaz parfait monoatomique:

$$U = \frac{3}{2}nRT \rightarrow C_V = \frac{3}{2}nR \rightarrow c_{vm} = \frac{3}{2}R$$

$$H = \frac{5}{2}nRT \rightarrow C_P = \frac{5}{2}nR \rightarrow c_{pm} = \frac{5}{2}R$$

Pour un gaz parfait diatomique:

$$U = \frac{5}{2}nRT \rightarrow C_V = \frac{5}{2}nR \rightarrow c_{vm} = \frac{5}{2}R$$

$$H = \frac{7}{2}nRT \rightarrow C_P = \frac{7}{2}nR \rightarrow c_{pm} = \frac{7}{2}R$$

Relation de Mayer (relation entre C_P et C_V valable pour tout gaz parfait)

$$C_P - C_V = nR$$

Ce document, ainsi que l'intégralité des cours de P1, sont disponibles gratuitement à l'adresse suivante : <http://coursplbichat-larib.weebly.com>