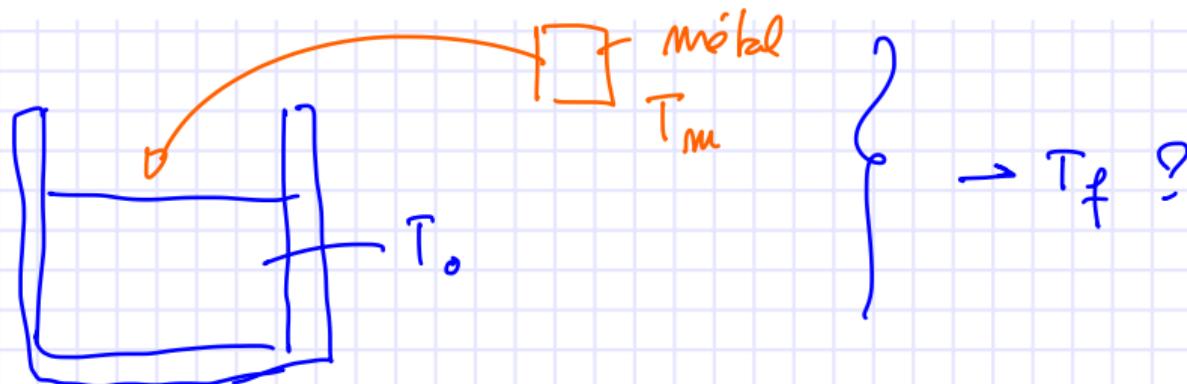


9. Coefficients calorimétriques

La calorimétrie est l'étude des échanges de chaleur. Elle s'est développée de manière très empiriques, en regardant les relations entre changement de température et échanges d'énergie. Nous allons prendre une approche plus formelle dans laquelle nous définissons les coefficients calorimétriques à partir des fonctions d'état du système. Puis nous ferons le lien avec l'expérience.



Coefficients calorimétriques dépendant de V et T

lien $\delta Q \Leftrightarrow dT$? mais V peut varier aussi! trois formules nécessaires

$$\delta Q = T dS \quad I_Q = T \dot{S} \quad \dot{S}(T, V) \Rightarrow \dot{S} = \frac{\partial S}{\partial T} \dot{T} + \frac{\partial S}{\partial V} \dot{V}$$

$$I_Q = T \frac{\partial S}{\partial T} \dot{T} + T \frac{\partial S}{\partial V} \dot{V} \quad \text{Maxwell} \quad dF = -pdV - SdT \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial P}{\partial T}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{\left[\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right]_P}{\left[-\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \right]_T} \quad \alpha_P \text{ coefficient de dilatation thermique molaire}$$

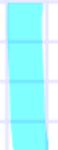
K_T compressibilité isotherme.

$$I_Q = T \frac{\partial S}{\partial T} \dot{T} + T \frac{\alpha_P}{K_T} \dot{V} \Rightarrow \delta Q = T \frac{\partial S}{\partial T} dT + T \frac{\alpha_P}{K_T} dV$$

IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 9. Coefficients calorimétriques

$$\text{Si } V = cte \quad dV = 0 \quad \delta Q = T \frac{\partial S}{\partial T} dT \quad \delta Q = C_V dT$$

Par définition $C_V = T \frac{\partial S}{\partial T}$ capacité thermique à volume constant calorifique

 C_V est la quantité de chaleur à apporter au système pour faire varier T de 1 K.

$$\delta Q = C_V dT + T \frac{\alpha_p}{K_T} dV$$

C_V est aussi $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 9. Coefficients calorimétriques

Si $V = \text{cte}$ $dU = \delta Q + \cancel{\delta W} = 0$ ($V = \text{cte}$)

$$\hookrightarrow \delta Q = C_v dT$$

$$dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \cancel{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV} = \delta Q = C_v dT$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

Résumé : **Variables T et V**

$$\delta Q = C_V dT + \frac{\alpha_p}{\kappa_T} dV$$

$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V \quad \text{Capacité thermique isochore du système}$$

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \quad \text{Coefficient de dilatation isobare}$$

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T \quad \text{Coefficient de compressibilité isotherme}$$

Coefficients calorimétriques dépendant de p et T

transfo réversible

$$\delta Q = T dS$$

Variables p et T

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \Rightarrow \delta Q = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

$$dG = -SdT + VdP \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V \alpha_P$$

$$\delta Q = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT - TV \alpha_P dP$$

C_p capacité thermique à p=cste

$$\delta Q = C_p dT - TV \alpha_P dP$$

On a vu $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

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

à $p = \text{cte}$ $dQ = dH$ (slide 10)
 $H(T, p)$

$$dQ = C_P dT = dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \cancel{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP}_0$$

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

Résumé : Variables T, p

$$\delta Q = C_p dT - \alpha_p TV(T, p) dp$$

$$C_p = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_p = \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_p \quad \text{Capacité thermique isobare du système}$$

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \quad \text{Coefficient de dilatation isobare}$$

Coefficients massiques et molaires

C_p et C_v : capacités thermiques du système

On définit c_p c_v capacités thermiques molaires.
si on a N molles $C_p = N c_p$ $C_v = N c_v$

c_p^* et c_v^* capacité thermique massique

$$C_p = m c_p^* \quad \text{et} \quad C_v = m c_v^*$$

U: en joule $\frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V$: en $J \cdot K^{-1}$ H: joules $\frac{\partial H}{\partial T}$ joules K^{-1}

C_v C_p : $J \cdot K^{-1}$; c_p et c_v $J \cdot K^{-1} \text{mol}^{-1}$; c_p^* c_v^* $J \cdot K^{-1} \text{kg}^{-1}$

Coefficient adiabatique, relation de Mayer et de Reech

Coefficient de Laplace ou adiabatique
 γ indépendant de la taille du système
 dépend de la substance.

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{N_C}{N_{cv}} = \frac{C_p}{C_v}$$

On a défini C_p, C_v, α_p, k_T On va montrer que
 ces grandeurs sont liées.

$$dQ = C_v dT + T \frac{\alpha_p}{k_T} dV = C_p dT - TV \alpha_p dp$$

$$V(T, p) \Rightarrow \underbrace{dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp}_{\text{lien entre } C_p \text{ et } \alpha_p}$$

IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 9. Coefficients calorimétriques

$$C_V dT - T \frac{\alpha_p}{k_T} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \right] = C_p dT - TV \alpha_p dp$$

Sur $C_V + T \frac{\alpha_p}{k_T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_p \Rightarrow C_p - C_V = T \frac{\alpha_p}{k_T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$?

? $\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \times V = \alpha_p V \Rightarrow C_p - C_V = T \frac{\alpha_p}{k_T} \cdot V \alpha_p = TV \frac{\alpha_p^2}{k_T}$

$$C_p - C_V = TV \frac{\alpha_p^2}{k_T}$$

Relation de Mayer

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

$$\gamma = \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} \cdot \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_T}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T} = -1$$

(S, T, p) (S, T, V)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T = -1$$

IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 9. Coefficients calorimétriques

$$\gamma = \frac{\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}}{\frac{-1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T}} = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}$$

$$\gamma = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S} = \frac{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S} = \frac{k_T}{k_S}$$

k_s compressibilité à $S=cte$

Résumé :

Par définition, le coefficient adiabatique γ est

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

Relation de Mayer

$$C_p - C_v = \frac{\alpha_p^2}{\kappa_T} T V$$

Relation de Reeck

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$$

Coefficients calorimétrique d'un solide

Solides & liquides \approx incompressibles $K_T = 0$ $\alpha_T \approx 0$

$$\delta Q = C_V dT + T \frac{\alpha p}{K_T} dV$$

$$\delta Q = C_p dT - TV \frac{\alpha}{K_T} dp$$

$$\delta Q = C_V dT = Q dT \Rightarrow C_p = C_V$$

Pour un corps incompressible et sans dilatation thermique, $C_p = C_V$

En général on l'appelle C

V - Gaz parfait et gaz de van der Waals

Prof. Cécile Hébert

17 mars 2024

Plan du cours

- I - Introduction
- II - Premier principe
- III - Second principe
- IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres
- V - Gaz parfait et gaz de van der Waals ; théorie cinétique des gaz
- VI - Changement d'états
- VII - Machines thermiques
- VIII - Thermochimie
- IX - Transport
- X - Physique statistique

1. Détermination expérimentale de la loi des GP
2. Energie interne et enthalpie d'un Gaz parfait
3. Théorie cinétique du gaz parfait de Maxwell
4. Capacité calorifique des gaz parfaits et des solides
5. Loi de Dalton
6. Au delà du gaz parfait : van der Waals
7. Isothermes en coordonnées réduites

1. Détermination expérimentale de la loi des gaz parfaits

Observations historiques sur les comportements des gaz.

Un paramètre parmi (p, V, T) est maintenu constant, on mesure l'évolution relative des deux autres.

1662/1676 Loi de Boyle-Mariotte

$$pV = \text{cte} \quad @ \quad T = \text{cte}$$
$$P \propto \frac{1}{V} \quad \alpha V \propto \frac{1}{P}$$

1787 Loi de Charles

$$\Delta p \propto \Delta T \quad @ \quad V = \text{cte}$$

1802 Loi de Gay-Lussac

$$\Delta V \propto \Delta T \quad @ \quad p = \text{cte}$$

$$PV = \alpha T + \beta$$

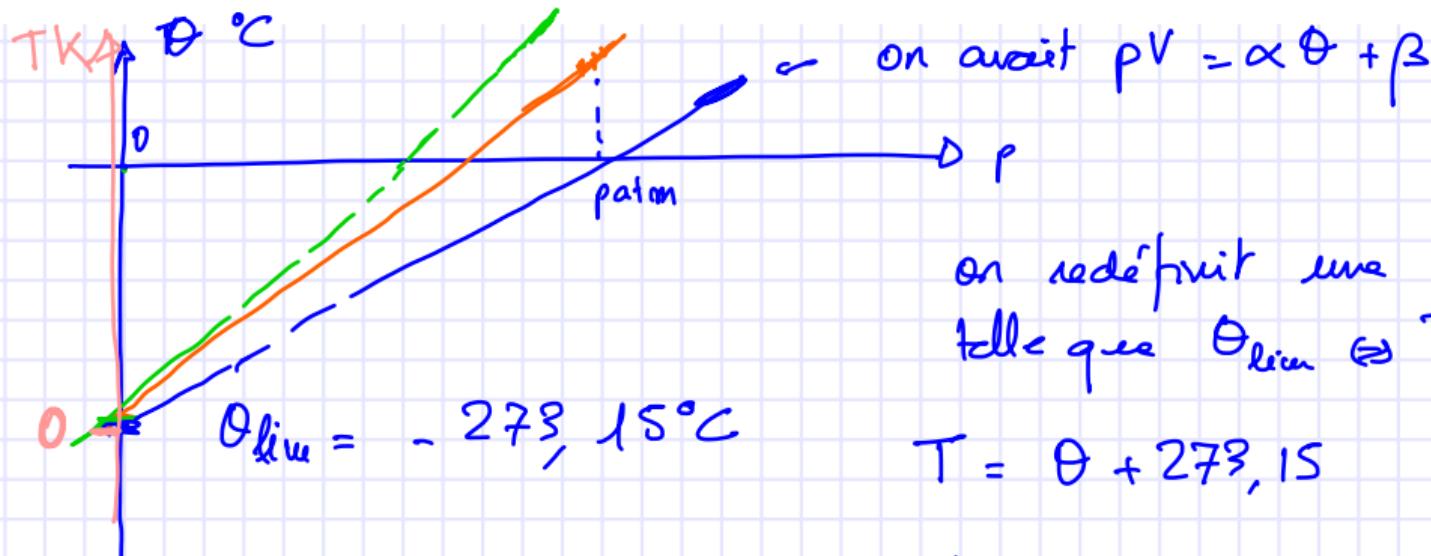
1811 Loi d'Avogadro

$$N = \text{cte} \quad @ \quad p, V, T = \text{cte, quel que soit le gaz !}$$

Corollaire, dans les conditions standard de température et de pression, 0°C et 1 atm le volume d'une mole est *indépendant du gaz* et vaut 22.4 litres

Température et zéro absolu

Expérience : variation de la pression pour une variation de T à $V = \text{cte}$



on redéfinit une température T
telle que $\theta_{\text{lim}} \Leftrightarrow T = 0$

$$T = \theta + 273,15$$

$$PV = \alpha T$$

En prenant une nouvelle origine pour la température, décalée de 273.15 degrés, on peut écrire

$$pV = \alpha T$$

avec α constante et $T = \theta (\text{ }^{\circ}\text{C}) + 273.15$. Cette nouvelle température est la température absolue, en Kelvin (K).

Combiné avec la loi d'Avogadro :

$$pV \propto \frac{N}{P} T$$

$$pV = NRT$$

Loi des gaz parfaits.

R : constante des gaz parfaits $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

2. Energie interne et enthalpie d'un Gaz parfait

$$dU = TdS - pdV$$

$$pV = NRT$$

$$\mu(S, V) = \mu(S(T, V), V)$$

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \frac{\partial S}{\partial T}}_T dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \frac{\partial S}{\partial V}}_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

$$C_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + (-p) dV$$

$$\rightarrow dF = -SdT - p dV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - p \right] dV$$

$$dU = C_V dT + \left(\underbrace{p}_{\text{orange}} - p \right) dV \quad \text{so}$$

$$P = \frac{NRT}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{NRP}{V} = \frac{PV}{V} = P$$

V - Gaz parfait et gaz de van der Waals 2. Energie interne et enthalpie d'un Gaz parfait

H : même chose: montra que pour un GP $dH = C_p dT$

$$H = H(S(T, p), p) \Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_T \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp$$

$$dH = C_p dT + T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}_{T} dp + V dp$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)}_{T} _p$$

$$pV = NRT \Rightarrow V = \frac{NRT}{p} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \underbrace{\frac{NR}{p}}_{p}$$

$$dH = C_p dT + T \cdot \left(-\frac{NR}{p}\right) dp + V dp = C_p dT + (-V) \cancel{dp}$$

$$dH = C_p dT$$

$dH = C_p dT$ valable pour un gaz parfait quelle que soit la transformation

Résumé

Pour un gaz parfait

$$dU = C_V dT \quad dH = C_p dT$$

Ces relations sont toujours valables, quelles que soient les types de transformation.

Expérimentalement, C_p et C_V sont indépendants de la température (dans une gamme de température donnée, avec éventuellement des "marches")

De plus :

Pour une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait

$$pV^\gamma = \text{cte} \quad (\text{avec } \gamma = \frac{C_p}{C_v})$$

démontré exercice 2 série 2.

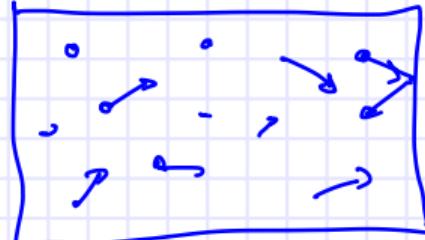
3. Théorie cinétique du gaz parfait de Maxwell

Hypothèses de base :

- Le gaz est constitué de particules très petites qui ne peuvent que subir des interactions de portée extrêmement courte devant la distance moyenne entre particules, et de type choc élastique ("modèle de sphères dures")



- A l'équilibre, il y a une distribution isotrope du gaz et des vecteurs vitesses des particules. Aucune position de l'espace et aucune direction n'est privilégiée.



énergie dans la boîte : $\sum E_{c, \text{particules}}$

But lien mouvement \leftrightarrow pression

n_0 nombre moyen de particules par unité de volume $n_0 = \frac{N\rho}{V}$
 n_0 est le même dans toute l'enceinte.

$$N \text{ nombre de molécules} \quad N_p = N n_0$$

n_0 indépendant de x, y, z

$$\text{une particule: vitesse } \vec{v} = v_x \hat{e}_x + v_y \hat{e}_y + v_z \hat{e}_z$$

$$\text{vitesse moyenne } \langle \vec{v} \rangle = \underbrace{\frac{1}{N_p} \sum_i v_{x_i} \hat{e}_x}_{\langle v_{x_i} \rangle = 0} + \underbrace{\frac{1}{N_p} \sum_i v_{y_i} \hat{e}_y}_{\langle v_{y_i} \rangle = 0} + \underbrace{\frac{1}{N_p} \sum_i v_{z_i} \hat{e}_z}_{\langle v_{z_i} \rangle = 0}$$

$$\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$$

Isotropie des vitesses : quelle que soit la direction on "voit" la même chose.

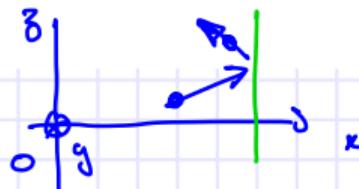
$$\langle \vec{v}^2 \rangle \neq 0 = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \underbrace{\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle}_{= 3 \langle v_x^2 \rangle} = \langle \vec{v}^2 \rangle$$

$$\bullet \quad \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

$$\Rightarrow \langle \vec{v}^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle \Rightarrow \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \vec{v}^2 \rangle$$

 $\langle v_x^2 \rangle \neq \langle v_x \rangle^2$
 $\neq 0$

Lien entre pression et vitesse



pression vers $\infty > 0$
pari $\perp \vec{O}_x$

des particules qui entrent en collision avec la paroi ont $v_x > 0$



$$\vec{v}_i = v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y + v_z \vec{e}_z$$

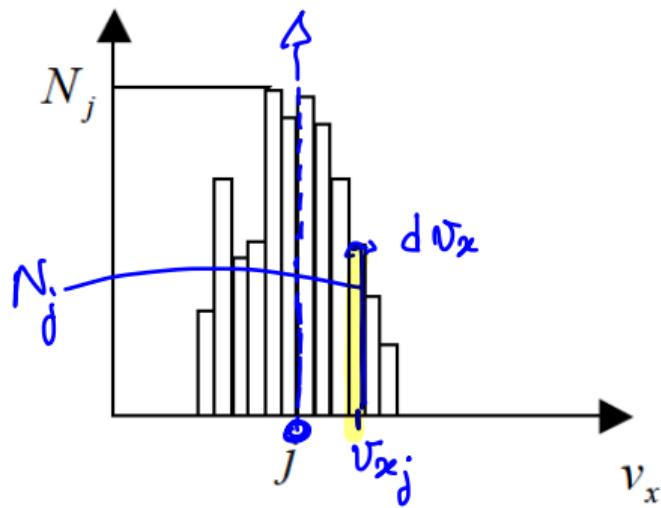
$$\Rightarrow \vec{v}_f = -v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y + v_z \vec{e}_z$$

$$\Delta \vec{v}_{if} = \vec{v}_f - \vec{v}_i = -2v_x \vec{e}_x$$

\vec{I} quantité de mouvement

$$\Delta \vec{I} = -2m v_x \vec{e}_x$$

de la particule



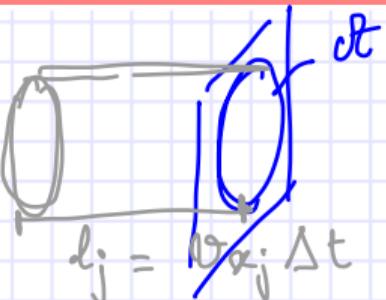
N_j nombre de particule avec la composante de $v_x = v_{xj}$ à dv_x près -
par unité de volume n_j particules
avec v_{xj} à dv_x près

$$n_j = \frac{N_j}{V}$$

ces particules participent à la pression
 p_i leur contribution

la pression totale $P = \sum_j p_i$

$v_{xj} > 0$



$$l_j = v_{xj} \Delta t$$

Soit Δt un intervalle de temps.

Combien de particules avec N_{xj} viennent ~~des~~ frapper la paroi pendant Δt ?

$$V_j = l_j \Delta t = N_{xj} \Delta t \text{ ct} ; V_{nj} = n_j v_{xj} \Delta t \text{ ct}$$

Une particule à v_{xj} entre en collision avec la paroi
à $\vec{\Delta T} = -2m v_{xj} \vec{e_x}$

\vec{F}_j : force exercée par la paroi sur toutes les particules à v_{xj}

qui entrent en collision pendant Δt

$$\vec{F}_j = \frac{\Delta \vec{T}_{\text{tot}}}{\Delta t} = \frac{-2m v_{xj} \vec{e_x} \cdot (n_j v_{xj} \Delta t \text{ ct})}{\Delta t} = -2m n_j v_{xj}^2 \vec{e_x}$$

force exercée par les particules sur la paroi $2m n_j v_{xj}^2$ et \vec{v}_x

position $\frac{\text{Force}}{\mu}$ $\Rightarrow P_j = 2m n_j v_{xj}^2$

$$P = \sum_j 2m n_j v_{xj}^2$$

$v_{xj} > 0$

$$\sum_j v_{xj}^2 = \left(\sum_{\substack{j \\ v_{xj} > 0}} v_{xj}^2 + \sum_{\substack{i \\ v_{xj} < 0}} v_{xj}^2 \right) = 2 \sum_i v_{xi}^2$$

$$P = \sum_i 2m n_i \frac{1}{2} v_{xi}^2$$

$$P = \sum_i m n_i v_{xi}^2 = \sum_i m \frac{N_i}{V} v_{xi}^2$$

$$P = \frac{m}{V} \cdot N_p \underbrace{\frac{1}{N_p} \sum_j N_j v_{xj}^2}_{\langle v_x^2 \rangle}$$

$$\Rightarrow P = \frac{m N_p}{V} \langle v_x^2 \rangle$$

$$\text{On a vu } \langle \sigma_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \sigma^2 \rangle$$

$$P = \frac{1}{3} \frac{\mu N}{V} \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} \times 2 \frac{N_p}{V} \underbrace{\left\langle \frac{1}{2} \mu v^2 \right\rangle}_{\langle E_c \rangle}$$

$$P = \frac{2}{3} \frac{N_p}{V} \langle E_c \rangle$$

$$N_p = N w_A$$

$$PV = \frac{2}{3} N w_A \langle E_c \rangle$$

Equipartition de l'énergie

BaS

Postulat de Boltzman : chaque degré de liberté f du système stocke la même quantité d'énergie

Energie moyenne par particule et par degré de liberté f

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

k_B constante de Boltzman

"degré de liberté" variable indépendante permettant de stocker de l'énergie de manière quadratique



$$v_x, v_y, v_z \text{ indépendantes} \quad E_C = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$$

$\Rightarrow 3$ degrés de liberté

* énergie de translation 3 degrés de liberté $E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} I \omega^2 \left(6 - \text{de rotation} \right)$

$$\text{Ici } pV = \frac{2}{3} N \bar{U}_A \langle E_c^{\text{trans}} \rangle$$

$$\langle E_{c,\text{trans}} \rangle = \frac{1}{2} m (V_x^2 + V_y^2 + V_z^2)$$

3 degrés de translation pour $E_c \Rightarrow \langle E_c^{\text{trans}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$

$$pV = \cancel{\frac{2}{3}} N \bar{U}_A \cancel{\frac{3}{2}} k_B T = N \underbrace{\bar{U}_A k_B}_{R \text{ constante des GP}} T$$

$pV = NRT$

Résumé :

- ▶ Un modèle simple de sphères dures permet d'arriver à

$$pV = \frac{2}{3} N \mathcal{N}_A \langle E_{\text{cin}}^{\text{trans}} \rangle$$

- ▶ Avec le principe d'équipartition de l'énergie de Boltzman

$$\langle E_{\text{cin}}^{\text{trans}} \rangle = 3 \frac{1}{2} k_B T$$

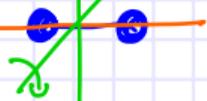
$$pV = N \mathcal{N}_A k_B T = NRT$$

4. Capacité calorifique des gaz parfaits et des solides

On a vu pour un gaz parfait $dU = C_V dT$

pour un gaz parfait mono atomique "billes sphériques"

$$U = \frac{3}{2} N E_C \text{ (particules)} \quad N < E_C, \text{ temp}$$

si on a un solide  molécule diatomique)

$U = \frac{1}{2} k_B T$ par degré de liberté ? 2 moyens de rotation

f le nombre de degrés de liberté $U = (f \cdot \frac{1}{2} k_B T) N \bar{N_A}$

$$U = f N \frac{1}{2} k_B \bar{N_A} T = \frac{f}{2} N R T \Rightarrow U = \frac{f}{2} N R T \quad C_V = \frac{f}{2} N R$$

V - Gaz parfait et gaz de van der Waals 4. Capacité calorifique des gaz parfaits et des solides

H ?

$$dH = C_p dT$$

$$C_p - C_v = \frac{\alpha_p^2}{K_T} TV$$

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$pV = NRT \Rightarrow V = \frac{NRT}{P}$$

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \frac{NR}{P} = \frac{1}{T}$$

$$K_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$K_T = - \frac{1}{V} \frac{NRT}{-P^2} = \frac{PV}{P^2V} = \frac{1}{P}$$

$$C_p - C_v = \frac{1}{T^2} \cdot P \cancel{TV} = \frac{PV}{T} = NR \Rightarrow C_p - C_v = NR$$

$$C_p = C_v + NR = \frac{f}{2} NR \neq NR = \left(\frac{f+2}{2} \right) NR$$

$$C_p = \left(\frac{f+2}{2} \right) NR \Rightarrow H = \left(\frac{f+2}{2} \right) NRT ; \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{f+2}{f}$$

Molécule mono atomique $f = 3$



Molécule diatomique simple $f = 5$



Molécule diatomique avec ressort $f = 7$



-

$$\textcircled{1} \quad \frac{1}{2} kx^2 \quad \textcircled{2} \quad \begin{array}{l} \text{libération de} \\ U_x \text{ par } 2^\circ \text{ d'atm} \end{array}$$

V - Gaz parfait et gaz de van der Waals 4. Capacité calorifique des gaz parfaits et des solides

	c_V (kJ/kg.K)	c_P (kJ/kg.K)	C_V (J/mol.K)	C_P (J/mol.K)	$C_P - C_V$ (J/mol.K)	$\gamma = C_P/C_V$
He	3,38	5,18	12,5	20,8	8,3	1,67
Ne	0,62	1,03	12,47	20,80	8,3	1,67
N_2	0,74	1,04	20,7	29,09	8,4	1,40
O_2	0,65	0,91	21,05	29,43	8,4	1,40
CO_2	0,64	0,83	28,46	36,96	8,5	1,30
$H_2O(100^\circ C)$	1,46	2,01	25,95	34,32	8,4	1,32
Plomb		0,128		26,5		
Cuivre		0,39		24,5		

$$\gamma = \frac{f+2}{f}$$

$$\left. \begin{array}{l} f=3 \\ f=5 \end{array} \right\} \frac{S}{3}$$

$$f=5 \quad \frac{7}{5} = \gamma = 1,4$$

V - Gaz parfait et gaz de van der Waals 4. Capacité calorifique des gaz parfaits et des solides

