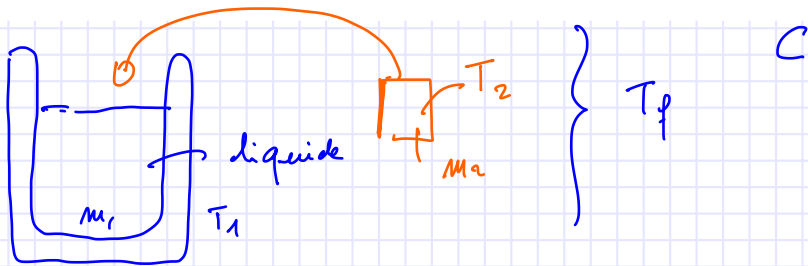


9. Coefficients calorimétriques

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 $\delta Q \leftrightarrow dT$ systèmes fermés ($N = \text{cte}$) pas de réactions
transformations réversibles

$$\delta Q = T dS \quad I_Q = T I_S \quad S(V, T) \quad dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial V} dV$$

$$\delta Q = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV \quad \text{Maxwell } dF = -S dT - p dV$$

$$\hookrightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$$

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = -1$$

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \frac{-1}{\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T} = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p / \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \frac{\left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p}{\left. -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T}$$

$\rightarrow \alpha_p$ coefficient de dilatation thermique isobare

$\rightarrow \kappa_T$ coefficient de compressibilité isotherme

$$\delta Q = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + T \frac{\alpha_P}{\kappa_T} dV$$

Si $V = \text{cte}$ $dV = 0$ $\delta Q = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT$

$$C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V$$

capacité thermique à volume constant

C_V = chaleur à fournir pour avoir $dT : 1\text{K}$ à $V = \text{cte}$

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

C_V est aussi égal à $\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$

Si $V = \text{cte}$

$$du = \delta Q + \cancel{\delta W} \quad (V = \text{cte})$$

$$du = \delta Q \quad du = C_V dT$$

$$u(V, T) \quad du = \cancel{\left[\frac{\partial u}{\partial V} \right]_T dV} + \left[\frac{\partial u}{\partial T} \right]_V dT = \left[\frac{\partial u}{\partial T} \right]_V dT$$

$$C_V = \left[\frac{\partial u}{\partial T} \right]_V \quad C_V = T \left[\frac{\partial s}{\partial T} \right]_V = \left[\frac{\partial u}{\partial T} \right]_V$$

Résumé :

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

$$C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

Capacité thermique isochore du système
calorifique

$$\alpha_p = \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$$

Coefficient de dilatation isobare

$$\kappa_T = - \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$$

Coefficient de compressibilité isotherme

Coefficients calorimétriques dépendant de p et T

système fermé ; transf. adr.

$$\delta Q = T dS \quad S(p, T)$$

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T dp$$

$$\delta Q = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p dT + T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T dp$$

$$\text{Maxwell } dG = +V dp - S dT$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = V \left(+ \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right) = -V \alpha_p$$

$$\delta Q = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p dT - TV \alpha_p dp$$

$$C_p \text{ capacité thermique à } p = \text{cte} \quad C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p$$

$$\delta Q = C_p dT - TV \alpha_p dp$$

On a vu $C_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v$ $C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p$ $H??$

à $p = \text{cte}$ $dH = \delta Q$ [slide 36 chap IV]

↳ $\delta Q = C_p dT$ $H(p, T)$

$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T dp + \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p dT$ à $p = \text{cte}$ $dp = 0$

$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p dT = \delta Q = \underline{C_p dT}$

$C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p$

Résumé :

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

$$C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p$$

Capacité thermique isobare du système
calorifique

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$$

Coefficient de dilatation isobare

Coefficients massiques et molaire

C_p C_v capacités thermiques du système

On définit c_p et c_v capacités thermiques molaires.

$$N \text{ moles} \quad C_p = N c_p \quad C_v = N c_v$$

c_p^* et c_v^* capacités thermiques massiques

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

U, H joules C_p et C_v en J/K $J K^{-1}$

c_p c_v $J \cdot K^{-1} \text{ mol}^{-1}$ c_p^* c_v^* $J K^{-1} \text{ kg}^{-1}$

Coefficient adiabatique, relation de Mayer et de Reech

On définit γ coefficient de Laplace ou coefficient adiabatique $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

$$\gamma = \frac{N C_p}{N C_v} = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p^m}{C_v^m}$$

On a vu C_p C_v α_p κ_T ... ces grandeurs sont liées.

$$\delta Q = C_v \underline{dT} + T \frac{\alpha_p}{\kappa_T} \underline{dV} = C_p \underline{dT} - T V \alpha_p \underline{dp}$$

$$V(T, p) \rightarrow \underline{dV} = \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p dT + \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T dp$$

$$\delta Q = \underline{C_v dT} + \underline{T \alpha_p \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p dT + \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T dp} = \underline{C_p dT} - T V \alpha_p dp$$

$$C_v + \underbrace{\frac{T \alpha_p}{\kappa_T} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p}_{V \alpha_p} = C_p$$

$$\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \times V = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \underline{V \alpha_p}$$

$$C_v + T \frac{\alpha_p}{\kappa_T} V \alpha_p = C_p \quad \Rightarrow$$

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

Relation de Mayer.

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\cancel{T} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p}{\cancel{T} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_v}$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S \cdot \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_T = -1$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_v \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_S \cdot \left. \frac{\partial v}{\partial S} \right|_T = -1$$

$$\gamma = \frac{\left. \frac{\partial T}{\partial v} \right|_S \left. \frac{\partial v}{\partial S} \right|_T}{\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S \cdot \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_T}$$

$$\gamma = \frac{\left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_T}{\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_S \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_S} = \frac{-\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T}{-\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$$

κ_S compressibilité à $S = \text{cte}$

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S$$

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

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 Reech

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

Coefficients calorimétrique d'un solide

Solide liquide incompressibles + négliger la dilatation thermique

$$\kappa_T = 0 \quad \underline{dp = 0}$$

$\delta Q \rightarrow$ on aura toujours $dV = 0$ $V = \text{cte}$

$$\delta Q = C_p dT + \cancel{TV\alpha_p dp} = C_p dT \quad \left. \vphantom{\delta Q = C_p dT + \cancel{TV\alpha_p dp}} \right\} C_p = C_v$$

$$\delta Q = C_v dT + \dots \cancel{dV} = C_v dT$$

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

(solide liquide par exemple)

en général C

V - Gaz parfait et gaz de van der Waals

Prof. Cécile Hébert

16 mars 2025

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 → *approche historique*
→ $pV = NRT$
2. Energie interne et enthalpie d'un Gaz parfait u h
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.

p V T

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

1662/1676 Loi de Boyle-Mariotte

$$pV = \text{cte} \quad @ \quad T = \text{cte}$$

1787 Loi de Charles

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

1802 Loi de Gay-Lussac

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

3 lois $\Rightarrow pV = \alpha T + \beta$

1811 Loi d'Avogadro

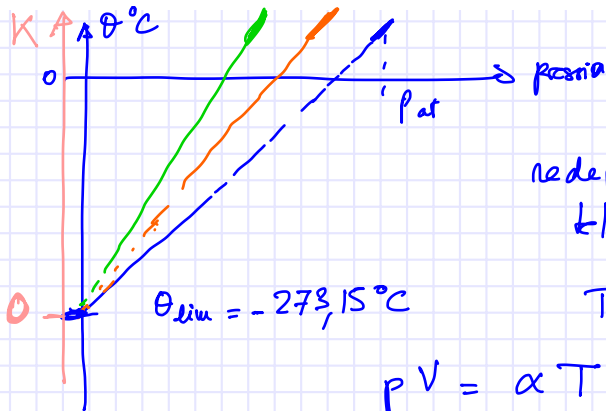
$$N = \text{cte} \quad @ \quad p, V, T = \text{cte, quel que soit le gaz !}$$

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

$$pV = \alpha T + \beta \quad \text{et} \quad \text{si } p, T \text{ et } N \text{ fixé} \\ \Rightarrow \text{même volume}$$

Température et zéro absolu

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



redéfinition de la température T
 tel que $T = 0$ pour Θ_{lim}

$$T = \Theta + 273,15 \quad \Theta \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$pV = \alpha T$$

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

$$pV = \alpha T$$

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

Combiné avec la loi d'Avogadro :

$$pV \propto N \text{ et } \propto T \quad pV \propto \underset{p_R}{N} T$$

$$pV = NRT$$

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

$$pV = NRT$$

$$u(S, V) \quad \rightarrow \quad u(S(T, V), V)$$

$$S(T, V) \Rightarrow dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV$$

$$du = \left. \frac{\partial u}{\partial S} \right|_V dS + \left. \frac{\partial u}{\partial V} \right|_S dV$$

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

$$dF = -p dV - S dT \Rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \text{ avec } pV = NRT \quad \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \frac{NR}{V}$$

$$du = C_V dT + \left(\underbrace{T \frac{NR}{V}}_p - p \right) dV$$

$$du = C_V dT$$

même transfo quelconque $du = C_V dT$ & GP

$$H(S, p) \quad H(S(T, p), p) \quad dH = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_p dS + \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_S dp = T dS + V dp$$

$$S(T, p) \quad dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T dp$$

$$dH = T \left[\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T dp \right] + V dp = C_p dT + T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T dp + V dp$$

$$- \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T \quad dG = -S dT + V dp \quad \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$$

$$pV = NRT \Rightarrow - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = - \frac{NR}{p}$$

$$dH = C_p dT - \underbrace{\frac{p}{p}}_V dV + V dp \Rightarrow$$

$$dH = C_p dT$$

Résumé

Pour un gaz parfait

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

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 :

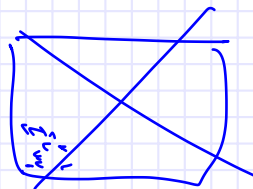
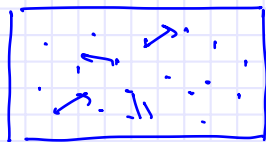
Pour une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait

$$pV^\gamma = \text{cte} \quad (\text{avec } \gamma = \frac{C_p}{C_V}); \text{ démontré exercice 2 série 2.}$$

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.



\vec{v} vitesse des particules

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

d'nergie "dans la boîte"

$$\rightarrow U = \sum E_{\text{particules}}$$

But : leur mouvement \Leftrightarrow pression sur les parois

no nombre moyen de particules par unité de volume $n_0 = \frac{N_p}{V}$
 n_0 est le même partout. N nombre de moles $N_p = N N_A$

Une particule a $\vec{v} = v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y + v_z \vec{e}_z$

$$\text{Vitesse moyenne } \langle \vec{v} \rangle = \underbrace{\frac{1}{N_p} \sum_i v_{x_i}}_0 \vec{e}_x + \underbrace{\frac{1}{N_p} \sum_i v_{y_i}}_0 \vec{e}_y + \underbrace{\frac{1}{N_p} \sum_i v_{z_i}}_0 \vec{e}_z$$

$\langle v_x \rangle$

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

vitesses au carré $\vec{v}^2 = v^2$

$$\langle v^2 \rangle \neq 0 \quad \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle$$

$$= \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

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

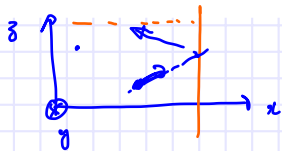
$$\Rightarrow \langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$$

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



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

Lien entre pression et vitesse



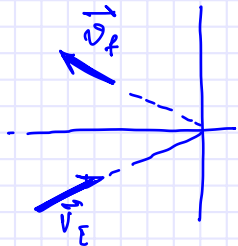
paroi \perp (Ox)
pression vers $x > 0$

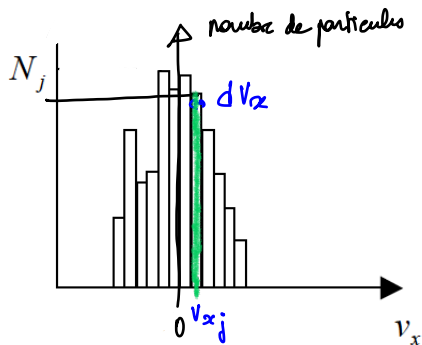
$$\vec{v}_i = v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y + v_z \vec{e}_z$$

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

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

\vec{I} quantité de mouvement $\Delta \vec{I} = -2mv_x \vec{e}_x$
m masse de 1 particule.



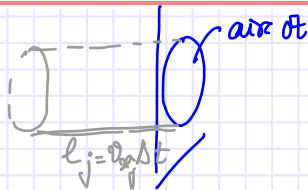


N_j : nombre de particules avec v_{xj} à dv_x près-
par unité de volume $n_j = \frac{N_j}{V}$

Ces particules v_{xj} contribuent à la pression par p_j

pression totale $p = \sum_{v_{xj} > 0} p_j$

Seules particules avec $v_x > 0$ contribuent.



Δt un intervalle de temps

σ_j portion d'aire de la paroi

Combien de particules avec v_{xj} viennent taper σ_j pendant Δt ?

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

$$V_j n_j = \sigma_j v_{xj} n_j \Delta t$$

Une particule qui entre en collision avec σ_j a un $\Delta \vec{I} = -2m v_{xj} \vec{e}_x$
 pour les particules à v_{xj} qui entrent en collision avec σ_j

$$\Delta \vec{I}_j = \sigma_j v_{xj} n_j \Delta t (-2m v_{xj} \vec{e}_x)$$

Force de la paroi sur les particules : $\frac{\Delta \vec{I}_j}{\Delta t} = \vec{F}_j$

$$\vec{F}_j = -2m \sigma_j n_j v_{xj}^2 \vec{e}_x$$

Force particules sur la paroi: $-\vec{F}_j$ } $p_j = 2m n_j \overline{v_{xj}^2}$
 pression $p_j = \frac{1-F_j}{\Delta t}$

$$p = \sum_{v_{xj} > 0} 2m n_j \overline{v_{xj}^2}$$



$$\sum_{v_{xj} > 0} n_j v_{xj}^2 = \sum_{v_{xj} < 0} n_j v_{xj}^2$$

$$\sum_j n_j v_{xj}^2 = \sum_{v_{xj} > 0} \dots + \sum_{v_{xj} < 0}$$

$$\Rightarrow \sum_{v_{xj} > 0} n_j v_{xj}^2 = \frac{1}{2} \sum_j n_j v_{xj}^2$$

$$p = \sum_j m n_j v_{xj}^2 = m \sum_j \frac{N_j}{V} v_{xj}^2 = m \frac{N_p}{V} \sum_j \frac{N_j v_{xj}^2}{N_p} = m \frac{N_p}{V} \langle v_x^2 \rangle$$

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

On a vu $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$

$$p = \frac{m N_p}{V} \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \frac{N_p}{V} \underbrace{\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle}_{\langle E_c \rangle}$$

$$N_p = N \omega_A$$

$$pV = \frac{2}{3} N \omega_A \langle E_c \rangle$$

$$pV = NRT \quad ??$$

Equipartition de l'énergie **Ba 5**

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

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad k_B \text{ constante de Boltzman}$$

"degré de liberté" = Variable indépendante permettant de stocker de l'énergie de manière quadratique.

$$v_x, v_y, v_z \quad E_c = \frac{1}{2} m \underline{v_x^2} + \frac{1}{2} m \underline{v_y^2} + \frac{1}{2} m \underline{v_z^2} \quad \text{'3 D. Liberté'}$$

$$\langle E_c \rangle = 3 \times \frac{1}{2} k_B T = \frac{3}{2} k_B T$$

$$pV = \frac{2}{3} N \omega_A \langle E_c \rangle = \cancel{\frac{2}{3}} N \omega_A \cancel{\frac{3}{2}} k_B T = N \underbrace{\omega_A k_B}_R T$$

$$pV = NRT$$

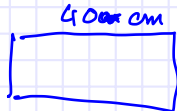
Ordre de grandeur $\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3 R T}{m N_A} \quad m N_A = M \text{ masse molaire}$$

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 R T}{M}} \quad \text{chap X} \quad v_m = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{R T}{m N_A}} \quad v_m = \langle |v| \rangle$$

Hélium $M = 4 \text{ g/mol} \Rightarrow v_m \text{ à } 300 \text{ K} \quad v_m = 1260 \text{ m.s}^{-1}$
 $5 \text{ K} \quad v_m = 162 \text{ m.s}^{-1}$

$\text{N}_2 \quad M = 28 \quad v_m \text{ à } 300 \text{ K} \quad v_m = 476 \text{ m.s}^{-1}$



→ 1 microseconde par N_2

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 GP $du = C_v dT$

GP monoatomique • $U = \sum E_{c,trans} = N_p \langle E_{c,trans} \rangle$

GP diatomique  $E_{c,trans} + E_{c,rot}$
 $\frac{1}{2} k_B T$ par "degré de liberté" E_{rot} selon 2 axes!

f nombre de degré de liberté $U = f \cdot \frac{1}{2} k_B T N N_A$

$$U = f \cdot \frac{1}{2} \underbrace{k_B N_A}_R NT = \frac{f}{2} NR T \Rightarrow du = \frac{f}{2} NR dT + du = C_v dT$$

$$C_v = \frac{f}{2} NR$$

$$C_p? \rightarrow H \quad dH = C_p dT \quad C_p - C_v = \frac{\alpha_p^2}{\kappa_T} T V$$

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p, \quad pV = NRT \quad V = \frac{NRT}{p} \quad \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{NR}{p}$$

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \frac{NR}{p} = \frac{NR}{NRT} = \frac{1}{T}$$

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = - \frac{1}{V} \left(- \frac{NRT}{p^2} \right) = \frac{NRT}{p \cdot pV} = \frac{1}{p}$$

$$\left. \begin{aligned} C_p - C_v &= \frac{1}{T^2} p T V \\ &= \frac{NR}{T} = NR \end{aligned} \right\}$$

GP $C_p - C_v = NR$

$$C_p = C_v + NR = \frac{f}{2} NR + NR = \frac{f+2}{2} NR$$

$$C_p = \frac{f+2}{2} NR$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{f+2}{2} NR}{\frac{f}{2} NR}$$

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

He Molécule monoatomique



$$f = 3$$

N₂ Molécule diatomique



$$f = \underset{\text{translation}}{3} + \underset{\text{rot}}{2} = 5$$

H₂O Molécule 3 atomes



$$f = 3 + 3 = 6$$

Molécule diatomique
liaison "ressort"



$$f? = \underset{\text{trans}}{3} + \underset{\text{rot}}{2} + \underset{\text{ressort } \frac{1}{2}kx^2}{1} + \underset{v_{x_1} \neq v_{x_2}}{1} = 7$$

$$\left. \begin{aligned} \text{GP: } C_p - C_v &= NR \\ \frac{C_p}{C_v} &= \gamma \Rightarrow C_p = \gamma C_v \end{aligned} \right\}$$

$$C_p = \frac{\gamma}{\gamma-1} R \quad C_v = \frac{1}{\gamma-1} R$$

$$\gamma C_v - C_v = NR \Rightarrow C_v = \frac{1}{\gamma-1} NR$$

$$C_p = \frac{\gamma}{\gamma-1} NR$$

Valeurs expérimentales :

	c_p^* J/(kg.K)	c_V^* J/(kg.K)	c_p J/(mol.K)	c_V J/(mol.K)	$c_p - c_V$	γ
He	5.18	3.38	20.8	12.5	8.3	1.67
Ne	1.03	0.62	20.8	12.47	8.3	1.67
N ₂	1.04	0.74	29.09	20.7	8.4	1.4
O ₂	0.91	0.65	29.43	21.05	8.4	1.4
CO ₂	0.83	0.64	36.96	28.46	8.5	1.3
H ₂ O (100°C)	2.01	1.46	34.32	25.95	8.4	1.32

$$R = 8,3$$

$$f=3$$

$$f=5$$

$$f=6$$

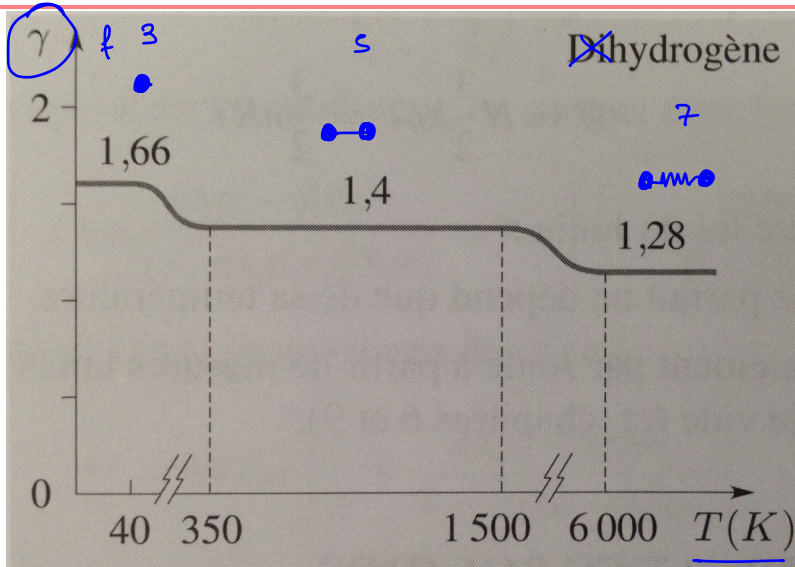
$$f=3$$

$$c_V = \frac{f}{2} R = \frac{3}{2} R = 12,45$$

$$c_p = \frac{5}{2} R = 20,75$$

$$\gamma = \frac{f+2}{f} = \frac{5}{3} = 1,67$$

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



H_2 hydrogène moléculaire

