

# Chapitre 5

## Calorimétrie



Benoît Paul Émile Clapeyron, 1799-1864



## 5.1 Lois phénoménologiques

### 5.1.1 Lois phénoménologiques

## 5.2 Coefficients calorimétriques

### 5.2.1 Transfert réversible de chaleur

### 5.2.2 Coefficients calorimétriques dépendant de $T$ et $V$

### 5.2.3 Coefficients calorimétriques dépendant de $T$ et $p$

### 5.2.4 Capacités thermiques molaires et massiques

## 5.3 Troisième principe de la thermodynamique

### 5.3.1 Troisième principe de la thermodynamique

## 5.4 Relations de Mayer et de Reech

### 5.4.1 Relations de Mayer et de Reech

## 5.5 Capacité thermique des solides

### 5.5.1 Capacité thermique des solides

## 5.6 Gaz parfait

- 5.6.1 Equation d'état
- 5.6.2 Energie interne
- 5.6.3 Enthalpie

## 5.7 Coefficients calorimétriques du gaz parfait

- 5.7.1 Capacité thermique isochore
- 5.7.2 Capacité thermique isobare
- 5.7.3 Coefficient gamma

## 5.8 Entropie du gaz parfait

- 5.8.1 Entropie comme fonction de  $T$  et  $V$
- 5.8.2 Entropie comme fonction de  $T$  et  $p$
- 5.8.3 Entropie comme fonction de  $V$  et  $p$

## 5.9 Applications

- 5.9.1 Compression adiabatique irréversible
- 5.9.2 Compression adiabatique réversible
- 5.9.3 Compressions adiabatiques irréversible et réversible
- 5.9.4 Mesure du coefficient gamma

### 5.1 Lois phénoménologiques

#### 5.1.1 Lois phénoménologiques



- **Lois phénoménologiques** : la température  $T$ , le volume  $V$ , la pression  $p$  et le nombre de moles  $N$  de substance d'un gaz suffisamment dilué sont liées par quatre lois phénoménologiques :

① **Loi de Boyle-Mariotte** : à  $T = \text{cste}$  et  $N = \text{cste}$

(isotherme) (5.59)

② **Loi de Charles** : à  $p = \text{cste}$  et  $N = \text{cste}$

(isobare) (5.60)

③ **Loi de Gay-Lussac** : à  $V = \text{cste}$  et  $N = \text{cste}$

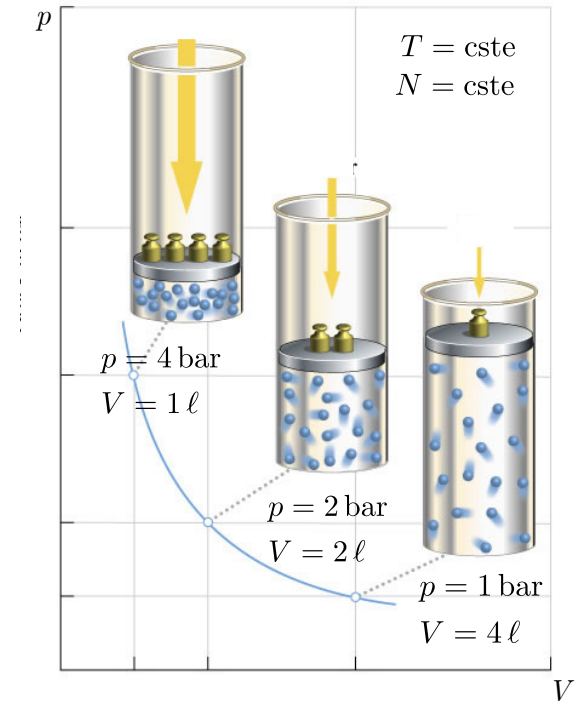
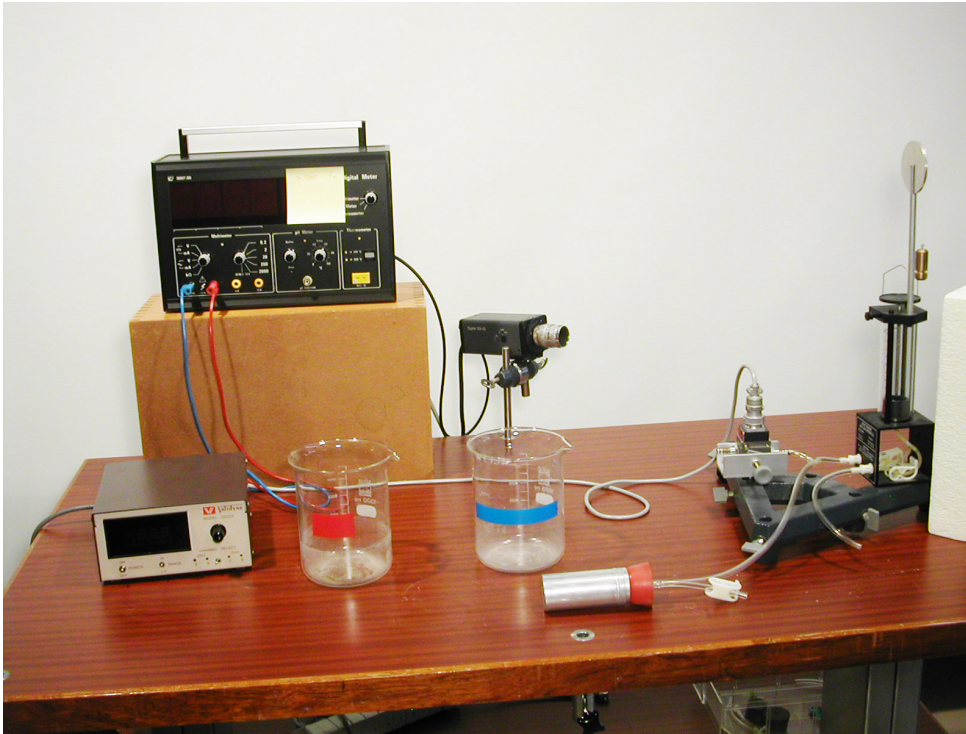
(isochore) (5.61)

④ **Loi d'Avogadro** : à  $p = \text{cste}$  et  $T = \text{cste}$

(isotherme et isobare) (5.62)

- **Loi phénoménologique** :

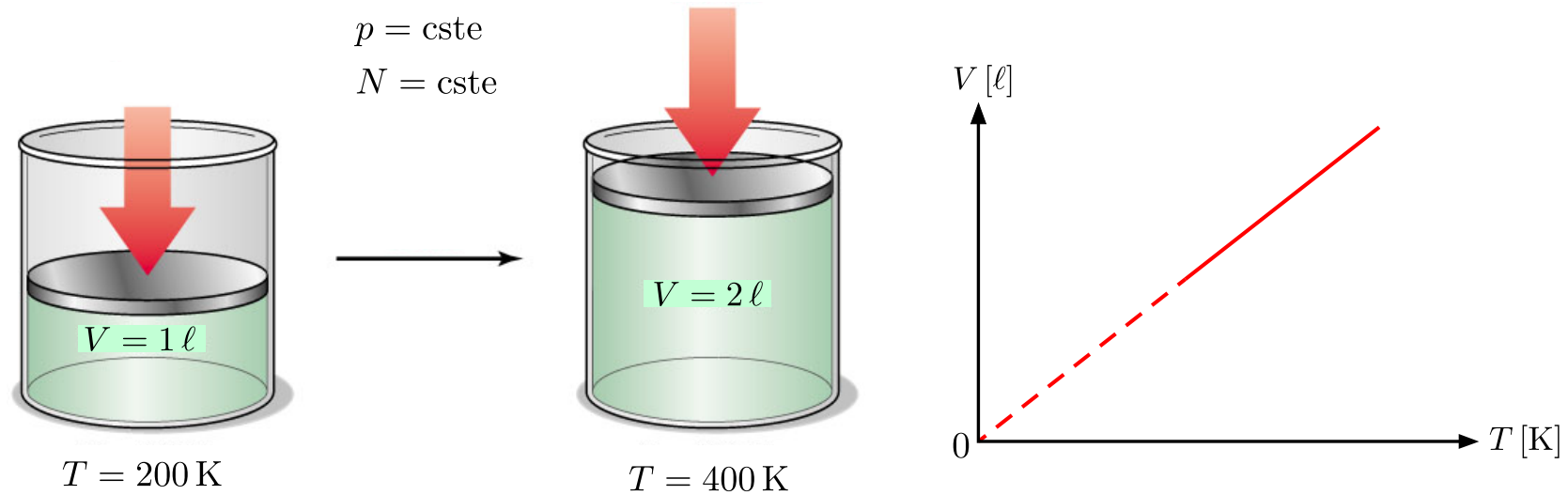
(5.63)



- Un gaz dilué est enfermé dans un cylindre vertical par un piston. Un transfert de chaleur assure l'équilibre thermique à température  $T$  constante entre le gaz et l'environnement qui joue le rôle de réservoir de chaleur.
- Différentes masses sont posées sur le piston. On mesure la pression  $p$  et le volume  $V$  du gaz, et on vérifie qu'ils satisfont la loi de Boyle-Mariotte.

(isotherme)

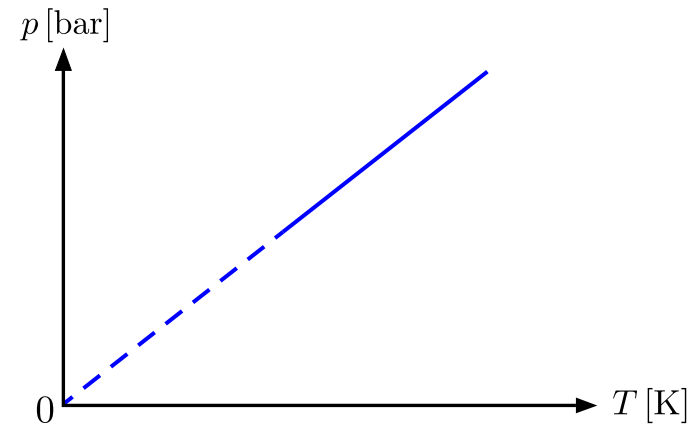
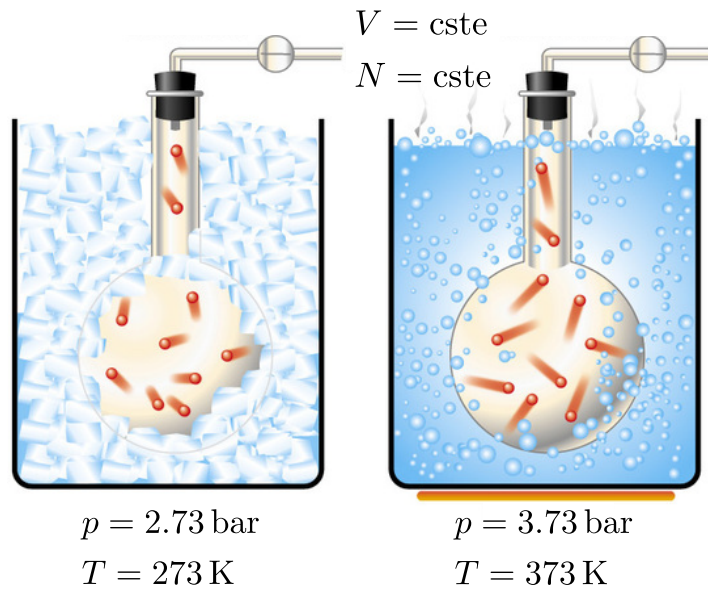
(5.59)



- Un gaz dilué est enfermé dans un cylindre vertical en aluminium par un piston mobile qui garantit une pression  $p$  constante.
- On place le récipient métallique dans de l'eau chaude et de l'eau froide et on mesure le volume  $V$  et la température  $T$  et on vérifie qu'ils satisfont la loi de Charles.

(isobare)

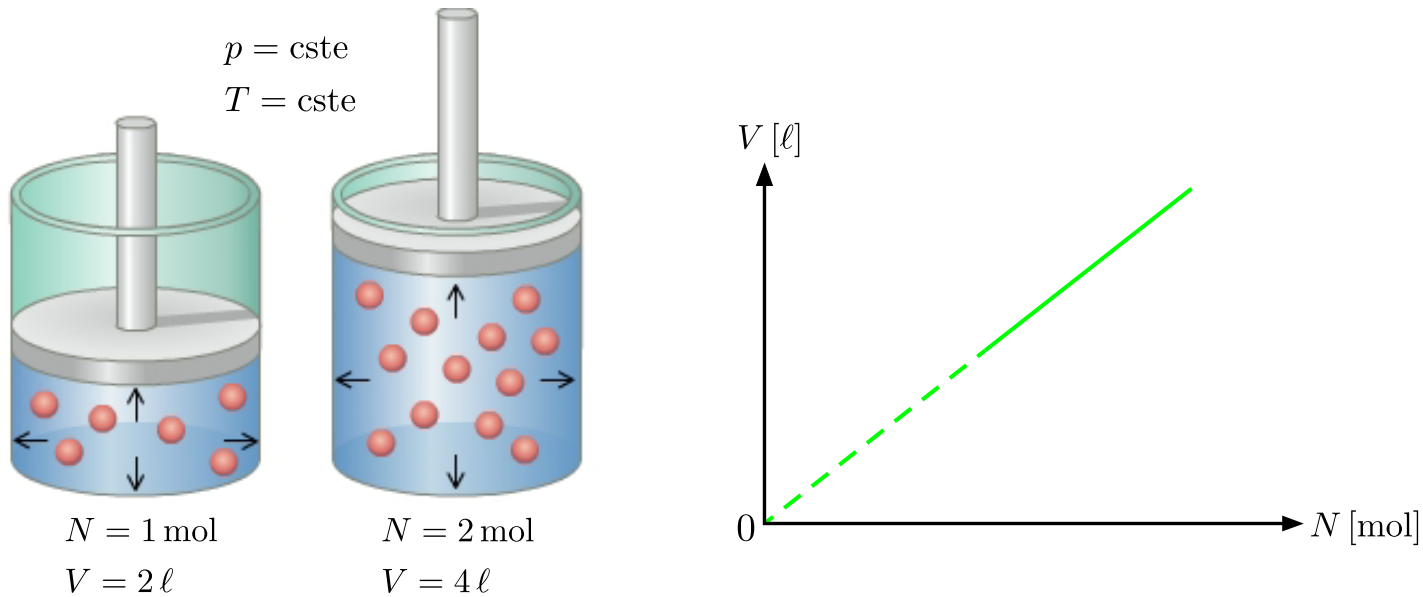
(5.60)



- Un gaz dilué est enfermé dans un cylindre vertical en aluminium par un piston fixe qui garantit un volume  $V$  constant.
- On place le récipient métallique dans de l'eau chaude et de l'eau froide et on mesure la pression  $p$  et la température  $T$  et on vérifie qu'elles satisfont la loi de Gay-Lussac.

(isochore)

(5.61)



- Un gaz dilué est introduit dans un récipient fermé par un piston. La pression  $p$  et la température  $T$  du gaz sont maintenues constantes à l'équilibre thermique et mécanique avec l'environnement (réservoir).
- On modifie le nombre de mole de gaz dans le récipient en introduisant du gaz. On mesure le volume  $V$  et le nombre de moles  $N$  de gaz, et on vérifie qu'ils satisfont la loi d'Avogadro.

(isotherme et isobare)

(5.62)

### 5.2 Coefficients calorimétriques

- 5.2.1 Transfert réversible de chaleur
- 5.2.2 Coefficients calorimétriques dépendant de  $T$  et  $V$
- 5.2.3 Coefficients calorimétriques dépendant de  $T$  et  $p$
- 5.2.4 Capacités thermiques molaires et massiques

- **Coefficients calorimétriques** : ces coefficients phénoménologiques caractérisent la réponse du système à un transfert réversible de chaleur.
- **Système simple** :
  - ① **Fermé** :  $I_C = 0$
  - ② **Diatherme** :  $I_Q \neq 0$
  - ③ **Déformable** :  $P_W \neq 0$
  - ④ **Composition** :  $N$  moles d'une seule substance chimique
- **Variables d'état** :
  - ① **Température et volume** :  $(T, V)$
  - ② **Température et pression** :  $(T, p)$
- **Potentiels thermodynamiques** : l'entropie  $S$  peut être exprimée comme fonction des variables d'état :  $S(T, V)$  ou  $S(T, p)$ . Alors, l'énergie interne et l'enthalpie deviennent des compositions de fonctions d'état :
  - ① **Energie interne** :
  - ② **Enthalpie** :

- **Premier principe** : variables d'état  $(T, V)$

(5.1)

- **Déformation** : (2.59)

$$P_W = -p(T, V) \dot{V} \quad (5.2)$$

- **Courant de chaleur** : (5.2) dans (5.1)

(5.3)

- **Relation de Maxwell** : théorème de Schwarz appliqué à  $F(T, V)$

$$\frac{\partial p(T, V)}{\partial T} = \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} \quad (4.87)$$

- **Courant de chaleur** : (4.87) dans (5.3)

(5.4)



- **Courant de chaleur :**

$$I_Q = T \left( \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} \dot{T} + \frac{\partial p(T, V)}{\partial T} \dot{V} \right) \quad (5.4)$$

- **Identité cyclique :** fonctions  $p(T, V)$ ,  $T(V, p)$  et  $V(T, p)$

(5.5)

- **Dérivée partielle :** (5.5)

(5.6)

- **Dérivée partielle :** (4.96) dans (5.6)

(5.7)

- **Courant de chaleur :** (5.7) dans (5.4)

(5.8)

- **Capacité thermique isochore** : à  $V = \text{cste}$  [ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ]

$$(5.10)$$

La grandeur  $C_V \Delta T$  où  $\Delta T = 1 \text{ K}$  est la chaleur  $Q$  fournie pour augmenter la température  $T$  de  $1 \text{ K}$  à volume  $V$  constant.

- **Coefficient de dilatation isobare** : à  $p = \text{cste}$  [ $\text{K}^{-1}$ ]

$$(5.11)$$

Ce coefficient représente l'augmentation relative du volume  $V$  due à l'augmentation de la température  $T$  à pression  $p$  constante.

- **Coefficient de compressibilité isotherme** : à  $T = \text{cste}$  [ $\text{Pa}^{-1}$ ]

$$(5.12)$$

Ce coefficient représente la diminution relative du volume  $V$  due à l'augmentation de la pression  $p$  à température  $T$  constante.

- **Courant de chaleur :**

$$I_Q = T \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} \dot{T} + T \left( \frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \right) \left( -\frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial p} \right)^{-1} \dot{V} \quad (5.8)$$

- **Capacité thermique isochore :**

$$C_V = T \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} \quad (5.10)$$

- **Coefficient de dilatation isobare :**

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \quad (5.11)$$

- **Coefficient de compressibilité isotherme :**

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial p} \quad (5.12)$$

- **Courant de chaleur :** (5.10), (5.11) et (5.12) dans (5.8)

$$(5.9)$$

- Différentielles :  $dS = \dot{S} dt$ ,  $dV = \dot{V} dt$
- Chaleur infinitésimale : (5.9) dans  $\delta Q = I_Q dt$  (1.16)

$$(5.15)$$

- Capacité thermique isochore :

$$C_V = T \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} \quad (5.10)$$

- Dérivée partielle de l'énergie interne : définition mathématique (4.93)

$$(5.13)$$

- Capacité thermique isochore : (5.13) dans (5.10)

$$(5.14)$$

- **Premier principe** : variables d'état  $(T, p)$

(5.16)

- **Déformation** : (2.59)

$$P_W = -p \dot{V}(T, p) \quad (5.17)$$

- **Courant de chaleur** : (5.17) dans (5.16)

(5.18)

- **Relation de Maxwell** : théorème de Schwarz appliqué à  $G(T, p)$

$$\frac{\partial V(T, p)}{\partial T} = - \frac{\partial S(T, p)}{\partial p} \quad (4.91)$$

- **Courant de chaleur** : (4.91) dans (5.18)

(5.19)

- **Courant de chaleur** : (5.19) remis en forme

$$I_Q = T \frac{\partial S(T, p)}{\partial T} \dot{T} - T V(T, p) \left( \frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \right) \dot{p} \quad (5.20)$$

- **Capacité thermique isobare** : à  $p = \text{cste}$   $[\text{J} \cdot \text{K}^{-1}]$

$$(5.22)$$

La grandeur  $C_p \Delta T$  où  $\Delta T = 1 \text{ K}$  est la chaleur  $Q$  fournie pour augmenter la température  $T$  de  $1 \text{ K}$  à pression  $p$  constante.

- **Coefficient de dilatation isobare** :

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \quad (5.11)$$

- **Courant de chaleur** : (5.22) et (5.11) dans (5.20)

$$(5.21)$$

- Différentielles :  $dS = \dot{S} dt$ ,  $dp = \dot{p} dt$
- Chaleur infinitésimale : (5.21) dans  $\delta Q = I_Q dt$  (1.16)

$$(5.25)$$

- Capacité thermique isobare :

$$C_p = T \frac{\partial S(T, p)}{\partial T} \quad (5.22)$$

- Dérivée partielle de l'enthalpie : définition mathématique (4.93)

$$(5.23)$$

- Capacité thermique isobare : (5.23) dans (5.22)

$$(5.24)$$

- **Capacités thermiques** :  $C_V$  et  $C_p$  sont des grandeurs extensives dont la dimension physique est celle d'une entropie.
- **Densités molaires** : on peut définir des densités molaires de capacités thermiques pour une substance constituée de  $N$  moles.
- **Capacités thermiques molaires** :
  - ① **Capacité thermique isochore molaire** :  $[J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$

(5.26)

La grandeur  $c_V \Delta T$  où  $\Delta T = 1 K$  est la chaleur  $Q$  à fournir à 1 mole de substance pour augmenter sa température  $T$  de 1 K à volume  $V$  constant.

- ② **Capacité thermique isobare molaire** :  $[J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$

(5.27)

La grandeur  $c_p \Delta T$  où  $\Delta T = 1 K$  est la chaleur  $Q$  à fournir à 1 mole de substance pour augmenter sa température  $T$  de 1 K à pression  $p$  constante.



- **Capacités thermiques** :  $C_V$  et  $C_p$  sont des grandeurs extensives dont la dimension physique est celle d'une entropie.
- **Densités massiques** : on peut définir des densités massiques de capacités thermiques pour une substance de masse  $M$ .
- **Capacités thermiques massiques** :
  - 1 **Capacité thermique isochore massique** :  $[J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}]$

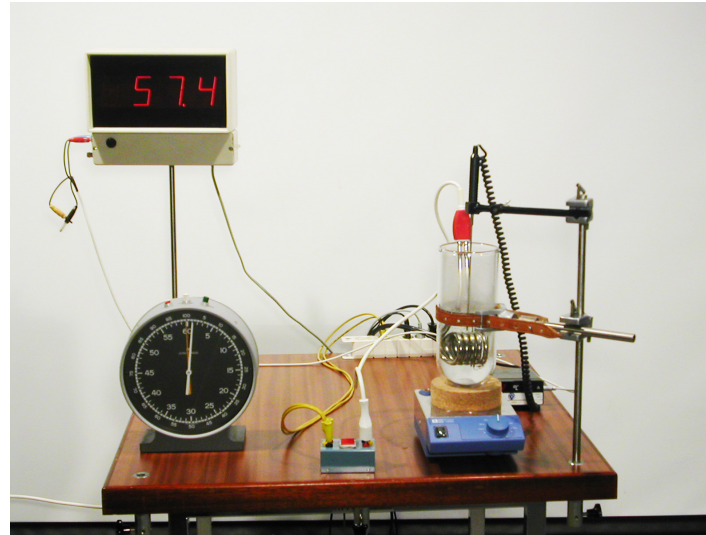
(5.28)

La grandeur  $c_V^* \Delta T$  où  $\Delta T = 1 K$  est la chaleur  $Q$  à fournir à 1 kg de substance pour augmenter sa température  $T$  de 1 K à volume  $V$  constant.

- 2 **Capacité thermique isobare massique** :  $[J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}]$

(5.29)

La grandeur  $c_p^* \Delta T$  où  $\Delta T = 1 K$  est la chaleur  $Q$  à fournir à 1 kg de substance pour augmenter sa température  $T$  de 1 K à pression  $p$  constante.



- On chauffe de l'eau à l'aide d'un chauffe-eau. En première approximation, on peut considérer que la capacité thermique massique est constante. D'après le premier principe, la variation d'énergie interne durant le processus s'écrit,

$$\Delta U_{i \rightarrow f} = Q_{i \rightarrow f} = I_Q \Delta t = C \Delta T_{i \rightarrow f} = M c^* \Delta T_{i \rightarrow f}$$

- En connaissant le courant de chaleur  $I_Q$  et la masse  $M$  d'eau, et en mesurant le temps de chauffe  $\Delta t$  et la différence de température  $\Delta T_{i \rightarrow f}$ , on détermine la capacité thermique massique de l'eau,

$$c^* = \frac{I_Q \Delta t}{M \Delta T_{i \rightarrow f}} = 4185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

### 5.3 Troisième principe de la thermodynamique

#### 5.3.1 Troisième principe de la thermodynamique

Lorsque la température d'un système homogène formé d'une seule substance tend vers le zéro absolu, température qui ne saurait être atteinte, son entropie tend vers zéro.

- **Troisième principe** : variables d'état  $(T, V)$  ou  $(T, p)$

(5.30)

- **Entropie** : processus à volume constant (5.15) avec  $dV = 0$

(5.31)

- **Entropie** : processus à pression constante (5.25) avec  $dp = 0$

(5.32)

- **Troisième principe :**

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V) = 0 \quad \text{ou} \quad \lim_{T \rightarrow 0} S(T, p) = 0 \quad (5.30)$$

- **Entropie :** processus à volume constant

$$S(T, V) = \int_0^T dS(T', V) = \int_0^T \frac{\delta Q}{T'} = \int_0^T C_V \frac{dT'}{T'} \quad (5.31)$$

- **Entropie :** processus à pression constante

$$S(T, p) = \int_0^T dS(T', p) = \int_0^T \frac{\delta Q}{T'} = \int_0^T C_p \frac{dT'}{T'} \quad (5.32)$$

- **Capacités thermiques :** voisinage du zéro absolu

$$(5.33)$$

où  $a_k \geq 0$  et  $b_k \geq 0$ . La condition (5.30) requiert que  $a_0 = b_0 = 0$ .

- **Troisième principe :** (5.33) dans (5.31) ou (5.32)

$$(5.33)$$

### 5.4 Relations de Mayer et de Reech

#### 5.4.1 Relations de Mayer et de Reech

- **Relations de Mayer et de Reech** : relations entre la capacité thermique isochore  $C_V$  et la capacité thermique isobare  $C_p$ .
- **Volume infinitésimal** : variables d'état  $(T, p)$

$$(5.35)$$

- **Volume infinitésimal** : (5.11) et (5.12) dans (5.35)

$$(5.36)$$

- **Chaleur infinitésimale** : variables d'état  $(T, V)$

$$\delta Q = C_V dT + \frac{\alpha_p}{\chi_T} T dV \quad (5.15)$$

- **Chaleur infinitésimale** : (5.36) dans (5.15)

$$(5.37)$$

- **Chaleur infinitésimale** : (5.37) remis en forme

$$\delta Q = \left( C_V + \frac{\alpha_p^2}{\chi_T} T V \right) dT - \alpha_p T V dp \quad (5.38)$$

- **Chaleur infinitésimale** : variables d'état  $(T, p)$

$$\delta Q = C_p dT - \alpha_p T V (T, p) dp \quad (5.25)$$

- **Relation de Mayer** :

$$(5.39)$$

- **Coefficient gamma** : indice adiabatique ou coefficient de Laplace

$$(5.40)$$

- **Coefficient gamma** : (5.10) et (5.22) dans (5.40)

$$(5.41)$$



- **Identité cyclique de dérivées partielles :**  $S(T, p)$ ,  $T(p, S)$  et  $p(S, T)$   
(5.42)

- **Dérivée partielle :**  
(5.43)

- **Identité cyclique de dérivées partielles :**  $S(T, V)$ ,  $T(V, S)$  et  $V(S, T)$   
(5.44)

- **Dérivée partielle :**  
(5.45)

- **Coefficient gamma :** (5.43) et (5.45) dans (5.41)  
(5.46)

- **Coefficient gamma** : inversion (4.96) de deux dérivées partielles (5.46)

$$(5.47)$$

- **Dérivée d'une composition de fonction** :  $V(S(p, T), T)$  à  $T = \text{cste}$

$$(5.48)$$

- **Dérivée d'une composition de fonction** :  $V(S, T(p, S))$  à  $S = \text{cste}$

$$(5.49)$$

- **Coefficient gamma** : (5.48) et (5.49) dans (5.47)

$$(5.50)$$

- **Coefficient gamma** : (5.50) remis en forme

$$\gamma = \left( -\frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial p} \right) \left( -\frac{1}{V} \frac{\partial V(S, p)}{\partial p} \right)^{-1} \quad (5.51)$$

- **Coefficient gamma :**

$$\gamma = \left( -\frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial p} \right) \left( -\frac{1}{V} \frac{\partial V(S, p)}{\partial p} \right)^{-1} \quad (5.51)$$

- **Coefficient de compressibilité isotherme :** à  $T = \text{cste}$   $[\text{Pa}^{-1}]$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial p} \quad (5.12)$$

- **Coefficient de compressibilité isentropique :** à  $S = \text{cste}$   $[\text{Pa}^{-1}]$

$$\chi_S = -\frac{1}{V} \frac{\partial V(S, p)}{\partial p} \quad (5.52)$$

Ce coefficient représente la diminution relative du volume  $V$  due à l'augmentation de la pression  $p$  à entropie  $S$  constante.

- **Relation de Reech :** (5.12) et (5.52) dans (5.51)

$$\gamma = \chi_S / \chi_T \quad (5.53)$$

- **Relation de Mayer :**

$$C_p - C_V = \frac{\alpha_p^2}{\chi_T} T V \quad (5.39)$$

- **Relation de Reech :**

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\chi_T}{\chi_S} \quad (5.53)$$

- Les relations de Mayer (5.39) et de Reech (5.53) imposent deux contraintes sur les 5 coefficients calorimétriques  $C_V$ ,  $C_p$ ,  $\alpha_p$ ,  $\chi_T$  et  $\chi_S$ . Il n'y a donc que 3 coefficients calorimétriques indépendants.
  - **Solide et liquide :** indilatable et incompressible
- $$(5.54)$$
- **Capacité thermique :** indilatable et incompressible :  $\alpha_p^2/\chi_T \simeq 0$

(5.55)

### 5.5 Capacité thermique des solides

#### 5.5.1 Capacité thermique des solides

- **Loi de Dulong et Petit** : à température suffisamment élevée, la capacité thermique  $C$  de nombreux solides est proportionnelle à la quantité de matière et indépendante de la température,

$$(5.56)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits. La capacité thermique  $C = 3NR = 3N\mathcal{N}_A k_B$  sera établie en thermodynamique statistique (chapitre 9) où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $3\mathcal{N}_A$  est le nombre de degrés de liberté d'une mole de molécules considérées comme des oscillateurs harmoniques couplés.

- **Premier principe** : (5.15) dans (1.59) dilatation négligeable :  $dV = 0$

$$(5.57)$$

- **Loi de Dulong et Petit** : énergie interne (5.45)

$$(5.58)$$



- On plonge quatre échantillons d'une mole de métal (cuivre, aluminium, plomb, étain) dans quatre récipients contenant la même quantité d'eau à température ambiante. La température initiale des quatre échantillons est identique et supérieure à la température initiale de l'eau.
- D'après la loi de Dulong et Petit, la capacité thermique de chaque échantillon est la même. Ainsi, lorsque les métaux et l'eau ont atteint l'équilibre thermique, la température finale de chaque récipient est la même, car la même chaleur a été fournie à chaque récipient.

### 5.6 Gaz parfait

5.6.1 Equation d'état

5.6.2 Energie interne

5.6.3 Enthalpie



- **Loi phénoménologique** : loi tirée des lois de Boyle-Mariotte, Charles, Gay-Lussac et Avogadro

$$\frac{pV}{NT} = \text{cste} \quad (5.63)$$

- **Gaz parfait** : équation d'état

$$(5.66)$$

- ① **Constante macroscopique** : constante des gaz parfaits

$$R = \mathcal{N}_A k_B = 6.022 \cdot 10^{23} k_B = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5.64)$$

- ② **Constante microscopique** : constante de Boltzmann

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (5.65)$$

- **Gaz parfait** : modèle (thermodynamique statistique)

- ① **Forces d'interaction négligeables** : les interactions entre les atomes ou les molécules peuvent être modélisées par des collisions élastiques ( $a \simeq 0$ ).

- ② **Volume propre négligeable** : le volume occupé par les atomes ou les molécules est négligeable par rapport au volume occupé par le gaz ( $b \simeq 0$ ).

- **Relation de Gibbs :**

$$dU = T dS - p dV \quad (4.1)$$

- **Différentielle de l'entropie :** variables d'état  $(T, V)$

$$(5.67)$$

- **Relation de Gibbs :** (5.67) dans (4.1)

$$(5.68)$$

- **Capacité thermique isochore :**

$$C_V = T \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} \quad (5.10)$$

- **Relation de Maxwell :** énergie libre  $F(T, V)$

$$\frac{\partial S(T, V)}{\partial V} = \frac{\partial p(T, V)}{\partial T} \quad (4.87)$$

- **Relation de Gibbs** : (5.10) et (4.87) dans (5.68)

(5.69)

- **Pression** : gaz parfait

$$p(T, V) = \frac{NRT}{V} \quad (5.66)$$

- **Dérivée partielle de la pression** : gaz parfait

- **Différentielle de l'énergie interne** : (5.66) dans (5.69)

(5.53)

- Différentielle de l'enthalpie :

$$dH = T dS + V dp \quad (4.32)$$

- Différentielle de l'entropie : variables d'état  $(T, p)$

$$(5.71)$$

- Différentielle de l'enthalpie : (5.71) dans (4.32)

$$(5.72)$$

- Capacité thermique isobare :

$$C_p = T \frac{\partial S(T, p)}{\partial T} \quad (5.25)$$

- Relation de Maxwell : énergie libre de Gibbs  $G(T, p)$

$$\frac{\partial S(T, p)}{\partial p} = - \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \quad (4.91)$$

- **Différentielle de l'enthalpie** : (5.25) et (4.91) dans (5.55)

(5.73)

- **Volume** : gaz parfait

$$V(T, p) = \frac{NRT}{p} \quad (5.66)$$

- **Dérivée du volume** : par rapport à la température (5.47)

- **Différentielle de l'enthalpie** : (5.66) dans (5.56)

(5.74)

### 5.7 Coefficients calorimétriques du gaz parfait

5.7.1 Capacité thermique isochore

5.7.2 Capacité thermique isobare

5.7.3 Coefficient gamma

- **Capacité thermique isochore** : expérimentalement, la capacité thermique isochore  $C_V$  d'un gaz parfait est proportionnelle au nombre de moles  $N$  et indépendante de la température  $T$  et du volume  $V$ .

$$(5.75)$$

où  $c > 0$  est un paramètre sans dimension (chapitre 9).

① **Atomes simples** :  $c = \frac{3}{2}$

② **Molécules diatomiques rigides** :  $c = \frac{5}{2}$

③ **Molécules diatomiques vibrantes** :  $c = \frac{7}{2}$

- **Différentielle de l'énergie interne** : (5.75) dans (5.70)

$$(5.76)$$

- **Energie interne** : intégration de (5.76)

$$(5.78)$$

- **Volume** : gaz parfait

$$V(T, p) = \frac{NRT}{p} \quad (5.66)$$

- **Coefficient de dilatation isobare** : (5.66) dans (5.11)

$$(5.79)$$

- **Coefficient de compressibilité isotherme** : (5.66) dans (5.12)

$$(5.80)$$

- **Relation de Mayer** : générale

$$C_p - C_V = \frac{\alpha_p^2}{\chi_T} T V \quad (5.39)$$

- **Relation de Mayer** : gaz parfait (5.79) et (5.80) dans (5.39)

$$(5.81)$$



- **Relation de Mayer** : gaz parfait (5.66) et (5.881)

(5.82)

- **Capacité thermique isochore** :

$$C_V = cNR \quad (5.75)$$

- **Capacité thermique isobare** : (5.75) dans (5.82)

(5.83)

- **Différentielle de l'enthalpie** : (5.83) dans (5.74)

(5.84)

- **Enthalpie** : intégration de (5.84)

(5.86)

- **Relation de Reech** : générale

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\chi_T}{\chi_S} \quad (5.53)$$

- **Capacités thermiques** : (5.75) et (5.83)

$$C_V = cNR \quad \text{et} \quad C_p = (c + 1)NR > 0$$

- **Coefficient gamma** : (5.75) et (5.83) dans (5.53)

$$(5.87)$$

- **Compressibilité isotherme** : gaz parfait

$$\chi_T = \frac{1}{p} > 0 \quad (5.80)$$

- **Compressibilité isentropique** : gaz parfait (5.53) et (5.80)

$$(5.88)$$

### 5.8 Entropie du gaz parfait

5.8.1 Entropie comme fonction de  $T$  et  $V$

5.8.2 Entropie comme fonction de  $T$  et  $p$

5.8.3 Entropie comme fonction de  $V$  et  $p$

- Différentielle de l'entropie : (5.15) divisé par  $T$

$$(5.89)$$

- Capacité thermique isochore : gaz parfait

$$C_V = cNR \quad (5.75)$$

- Coefficients de dilatation isobare et de compressibilité isotherme :

$$\alpha_p = \frac{1}{T} \quad \text{et} \quad \chi_T = \frac{1}{p} = \frac{V}{NRT}$$

- Différentielle de l'entropie : (5.75), (5.79) et (5.80) dans (5.89)

$$(5.90)$$

- Variation d'entropie : état initial  $i \rightarrow$  état final  $f$  (5.90)

$$(5.92)$$

- **Variation d'entropie** : état initial  $i \rightarrow$  état final  $f$  (5.92)

(5.93)

- **Coefficient gamma** :

$$\gamma = 1 + \frac{1}{c} \quad \text{ainsi} \quad \frac{1}{c} = \gamma - 1 \quad (5.87)$$

- **Variation d'entropie** : (5.87) dans (5.93) remise en forme donne (5.94)

- **Processus isentropique** : à entropie constante :  $\Delta S_{i \rightarrow f} = 0$  dans (5.94)

(5.95)

- Différentielle de l'entropie : (5.17) divisé par  $T$

$$(5.96)$$

- Capacité thermique isobare : gaz parfait

$$C_p = (c + 1) NR \quad (5.83)$$

- Coefficient de dilatation isobare : (5.66) dans (5.79)

$$\alpha_p = \frac{1}{T} = \frac{NR}{pV} \quad (5.79)$$

- Différentielle de l'entropie : (5.79) et (5.83) dans (5.96)

$$(5.97)$$

- Variation d'entropie : état initial  $i \rightarrow$  état final  $f$  (5.97)

$$(5.98)$$

- **Variation d'entropie** : état initial  $i \rightarrow$  état final  $f$  (5.98)

(5.99)

- **Coefficient gamma** :

$$\gamma = \frac{c+1}{c} = 1 + \frac{1}{c} \quad \text{ainsi} \quad -\frac{1}{c} = 1 - \gamma \quad (5.87)$$

- **Variation d'entropie** : (5.87) dans (5.99) remise en forme donne (5.100)

- **Processus isentropique** : à entropie cste :  $\Delta S_{i \rightarrow f} = 0$  dans (5.100)

(5.101)

- Différentielle de l'équation d'état : gaz parfait avec  $N = \text{cste}$

(5.66)

- Relation différentielle : (5.66) divisée par  $NR T$

(5.103)

- Différentielle de l'entropie : (5.90) ou (5.97)

$$dS = c NR \frac{dT}{T} + NR \frac{dV}{V} = (c + 1) NR \frac{dT}{T} - NR \frac{dp}{p}$$

- Différentielle de l'entropie : (5.90) ou (5.97) et (5.103)

(5.104)

- Variation d'entropie : état initial  $i \rightarrow$  état final  $f$  (5.104)

(5.105)



- **Variation d'entropie** : état initial  $i \rightarrow$  état final  $f$  (5.105)

$$(5.106)$$

- **Coefficient gamma** :

$$\gamma = \frac{c + 1}{c} \quad (5.87)$$

- **Variation d'entropie** : (5.87) dans (5.106) remise en forme : (5.107)

- **Processus isentropique** : à entropie cste :  $\Delta S_{i \rightarrow f} = 0$  dans (5.107)

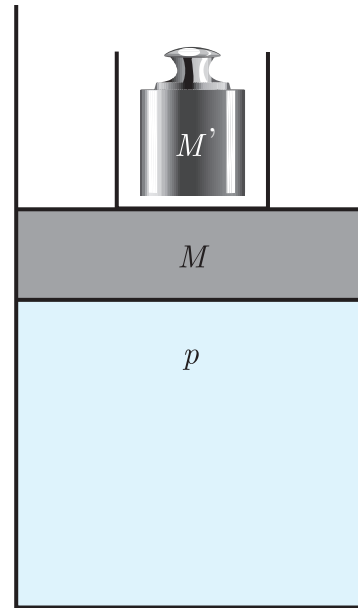
$$(5.108)$$

- **Processus isotherme** : à température constante : équation d'état (5.66)

$$(5.121)$$

### 5.9 Applications

- 5.9.1 Compression adiabatique irréversible
- 5.9.2 Compression adiabatique réversible
- 5.9.3 Compressions adiabatiques irréversible et réversible
- 5.9.4 Mesure du coefficient gamma



- **Système adiabatiquement fermé** : cylindre vertical contenant  $N$  moles d'un gaz parfait fermé par un piston de masse  $M$  et d'aire  $A$ .
- **Compression adiabatique irréversible** : une masse  $M'$  est posée soudainement sur le piston. Le gaz n'est plus à l'équilibre mécanique avec le piston entre les états initial et final :  $p^{\text{ext}} \neq p$ .

- **Source d'entropie** : univers (système et environnement) (3.51)

$$\Sigma_S = \frac{1}{T} (p - p^{\text{ext}}) \dot{V} \geq 0 \quad (5.122)$$

- **Compression adiabatique irréversible** :

- **Avant et après la compression** : états d'équilibre initial et final

- **Durant la compression** : état intermédiaire hors équilibre

- **Etat initial** : équilibre mécanique

(5.123)

- **Equilibre mécanique initial** :

(5.124)

- **Etat final** : équilibre mécanique (5.125)

- **Equilibre mécanique final** :

$$(5.126)$$

- **Premier principe** : (1.65) compression adiabatique :  $Q_{i \rightarrow f} = 0$

$$\Delta U_{i \rightarrow f} = W_{i \rightarrow f} \quad (5.127)$$

- **Variation de l'énergie interne** : (5.76)

$$(5.128)$$

- **Variation de l'énergie interne** : (5.124) et (5.126) dans (5.128)

$$(5.129)$$

- **Force et pression extérieure** : (2.47)

(5.130)

- **Déformation irréversible** : généralisation de (2.50)

(5.131)

- **Travail** : effectué sur le gaz parfait (5.131) dans (1.61)

(5.132)

- **Pression extérieure finale** : durant la compression

$$p_f^{\text{ext}} = \frac{(M + M') g}{A} \quad (5.125)$$

- **Travail** : effectué sur le gaz parfait (5.125) dans (5.132)

(5.133)

- **Premier principe** : (5.129) et (5.133) dans  $\Delta U_{i \rightarrow f} = W_{i \rightarrow f}$

(5.134)

- **Premier principe** : (5.134) remis en forme

(5.135)

- **Volumes et hauteurs** : initiale et finale

- **Rapport des volumes et hauteurs** : (5.135)

(5.136)

- **Rapport des pressions** : (5.123) et (5.125)

(5.137)

- **Rapport des volumes :**

$$\frac{V_f}{V_i} = \frac{1 + \frac{1}{c+1} \frac{M'}{M}}{1 + \frac{M'}{M}} \quad (5.136)$$

- **Rapport des pressions :**

$$\frac{p_f}{p_i} = \frac{M + M'}{M} = 1 + \frac{M'}{M} \quad (5.137)$$

- **Rapport des équations d'état : gaz parfait**

$$(5.138)$$

- **Rapport des températures : (5.136) et (5.137) dans (5.138)**

$$(5.139)$$



- **Variation d'entropie :** (5.106)

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = (c + 1) NR \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) + c NR \ln \left( \frac{p_f}{p_i} \right) \quad (5.140)$$

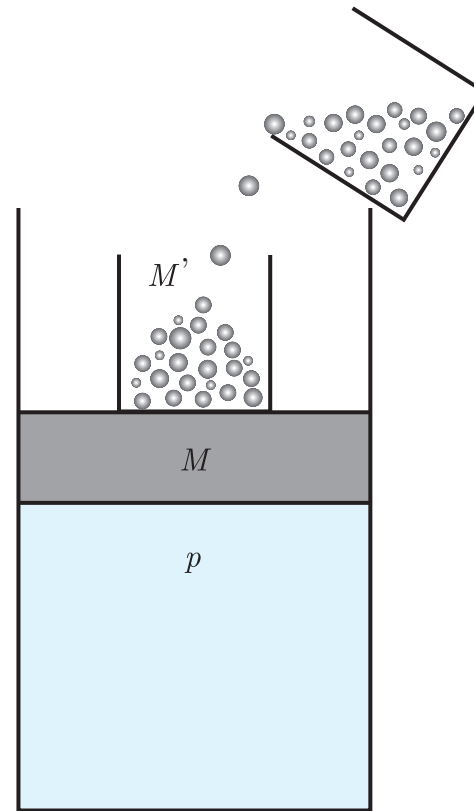
- **Variation d'entropie :** (5.136) et (5.137) dans (5.140)

$$(5.141)$$

- **Variation d'entropie :** (5.141) remis en forme

$$(5.141)$$

- **Justification :** développement limité en  $M'/M$  (5.142)



- **Système adiabatiquement fermé** : cylindre vertical contenant  $N$  moles d'un gaz parfait fermé par un piston de masse  $M$  et d'aire  $A$ .
- **Compression adiabatique réversible** : une masse  $M'$  est posée progressivement sur le piston. Le gaz est en tout temps à l'équilibre mécanique avec le piston :  $p^{\text{ext}} = p$ .

- **Source d'entropie** : processus réversible

(5.143)

- **Compression adiabatique réversible** : équilibre mécanique

- **Bilan d'entropie** : (2.56) avec  $I_Q = 0$

(5.144)

- **Compression isentropique** :

(5.145)

- **Rapport des pressions** :

$$\frac{p_f}{p_i} = \frac{p_f^{\text{ext}}}{p_i^{\text{ext}}} = 1 + \frac{M'}{M} > 1 \quad (5.137)$$

- Rapport des volumes et hauteurs : (5.146)

$$\frac{V_f}{V_i} = \left( \frac{p_i}{p_f} \right)^{\frac{1}{c+1}} \quad (5.146)$$

- Compression isentropique : (5.95)

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = 0 \quad (5.149)$$

- Rapport des températures : (5.146) dans (5.149)

$$\frac{T_f}{T_i} = \left( \frac{p_f}{p_i} \right)^{\frac{c}{c+1}} \quad (5.150)$$

- Variation d'entropie : état initial  $i \rightarrow$  état final  $f$

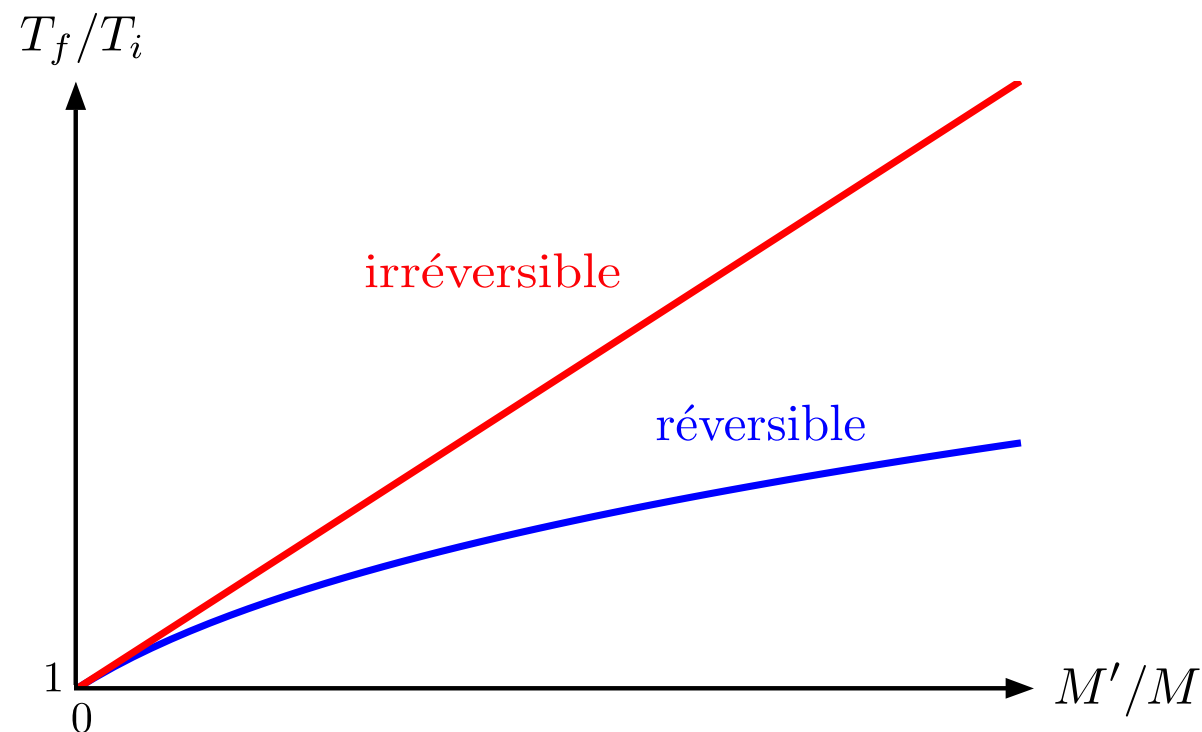
$$\Delta S_{i \rightarrow f} = (c + 1) NR \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) + c NR \ln \left( \frac{p_f}{p_i} \right) \quad (5.106)$$

- Variation d'entropie : (5.146) dans (5.106)

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = -NR \ln \left( \frac{p_f}{p_i} \right) \quad (5.151)$$

- **Rapport des températures** : molécules diatomiques rigides :  $c = 5/2$

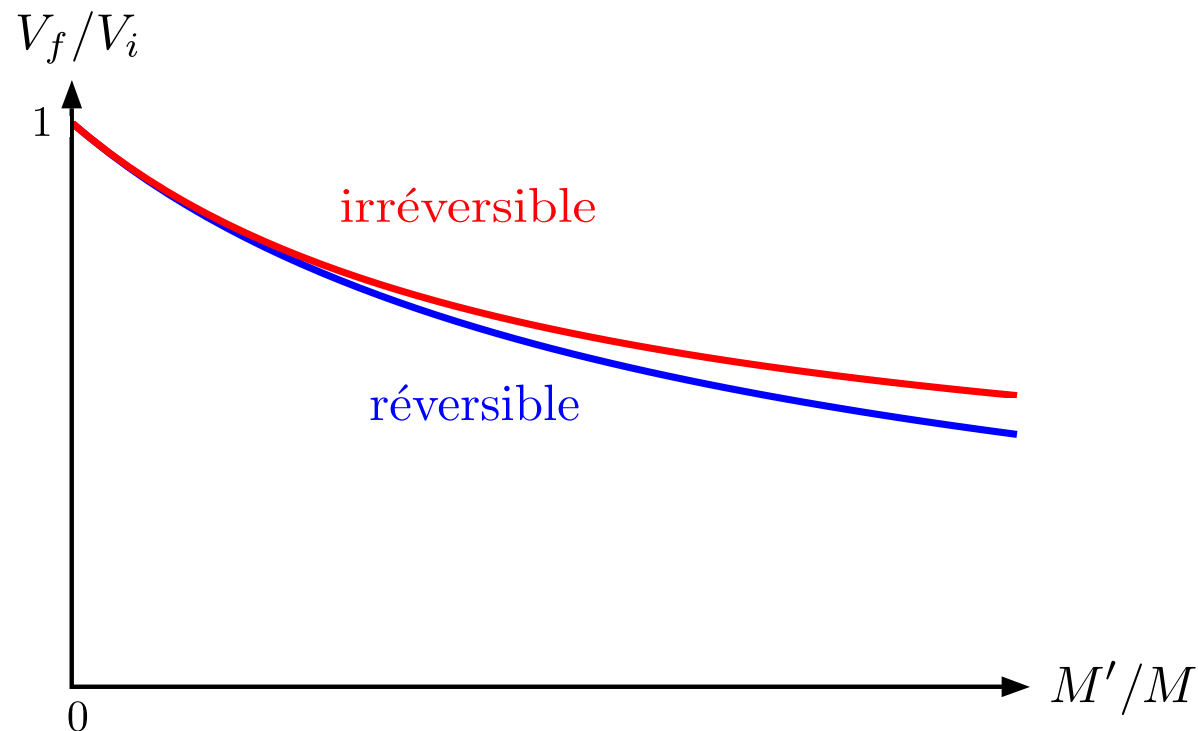
$$\frac{T_f}{T_i} = 1 + \frac{2}{7} \frac{M'}{M} \quad (\text{irréversible}) \qquad \frac{T_f}{T_i} = \left(1 + \frac{M'}{M}\right)^{\frac{2}{7}} \quad (\text{réversible})$$



- La température finale  $T_f$  du gaz diatomique lors de la compression irréversible est plus grande que lors de la compression réversible dû à la chaleur générée par frottement interne.

- **Rapport des volumes** : molécules diatomiques rigides :  $c = 5/2$

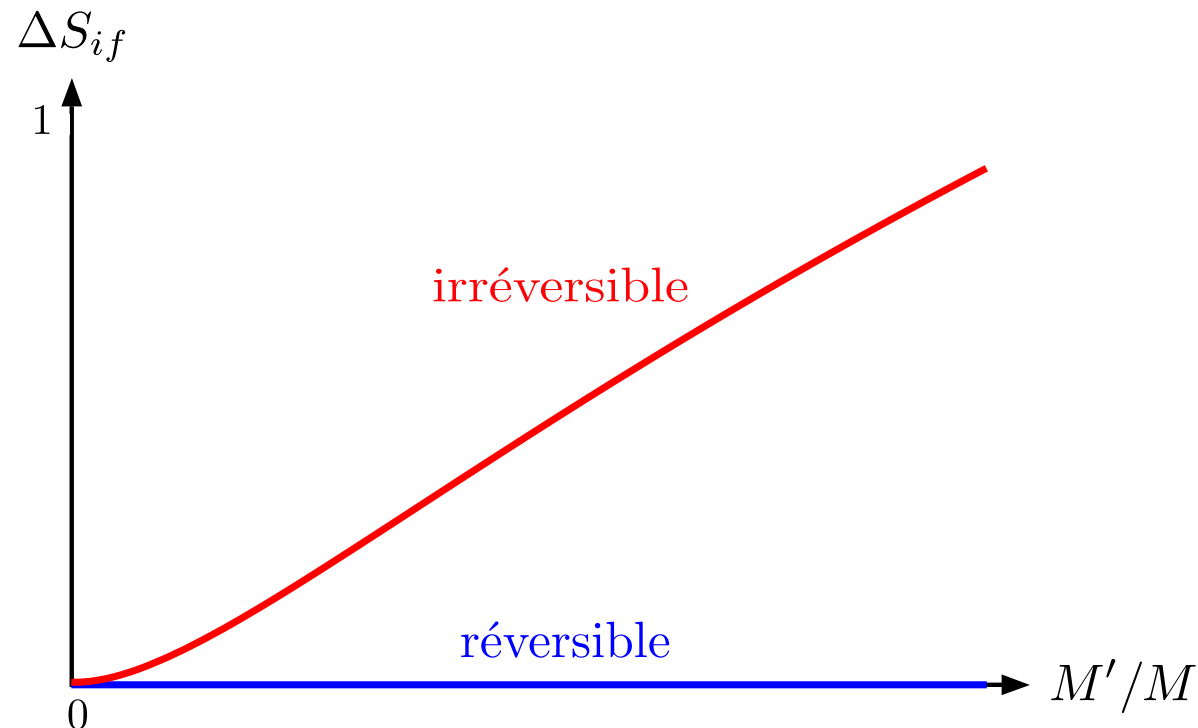
$$\frac{V_f}{V_i} = \frac{1 + \frac{2}{7} \frac{M'}{M}}{1 + \frac{M'}{M}} \quad (\text{irréversible}) \qquad \frac{V_f}{V_i} = \left(1 + \frac{M'}{M}\right)^{-\frac{5}{7}} \quad (\text{réversible})$$



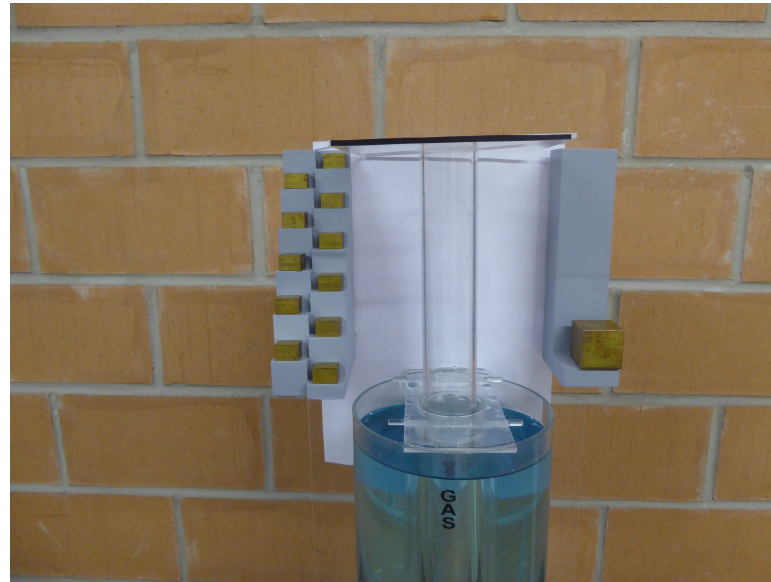
- Le volume final  $V_f$  du gaz diatomique lors de la compression irréversible est plus grand que lors de la compression réversible dû au frottement interne qui s'oppose à la compression.

- **Variation d'entropie** : molécules diatomiques rigides :  $c = 5/2$

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = NR \ln \left( \frac{\left(1 + \frac{2}{7} \frac{M'}{M}\right)^{\frac{7}{2}}}{1 + \frac{M'}{M}} \right) \quad (\text{irrév.}) \quad \Delta S_{i \rightarrow f} = 0 \quad (\text{rév.})$$



- La variation d'entropie  $\Delta S_{i \rightarrow f}$  est positive pour la compression irréversible dû au frottement interne et nulle pour la compression réversible.

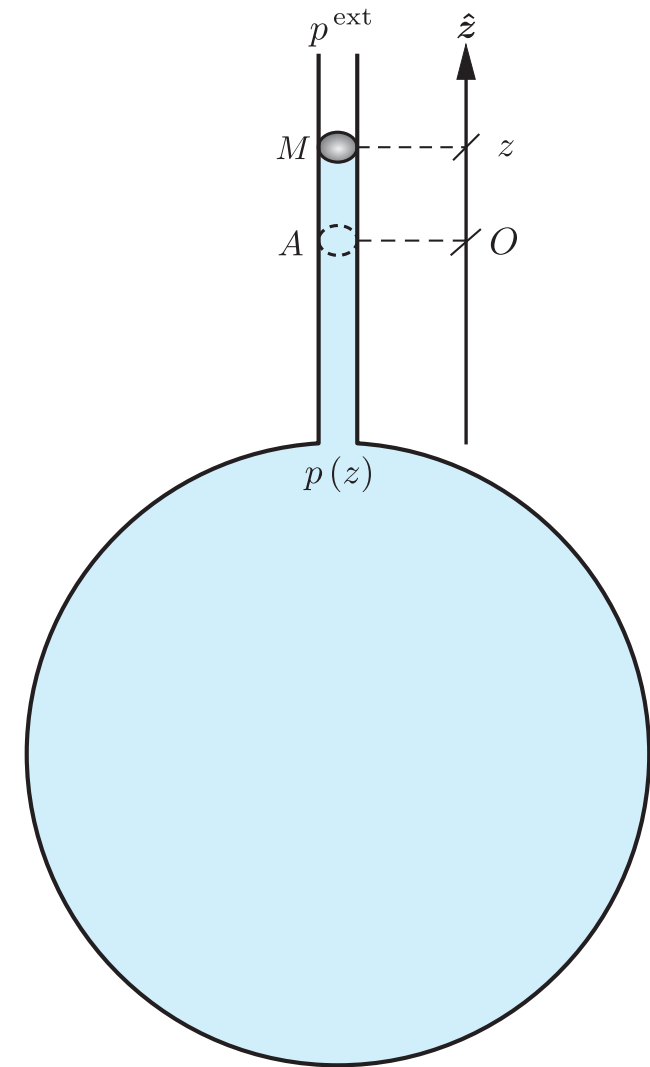


- 1 **Compression réversible** : (à gauche) en mettant progressivement des petits cubes de métal sur un piston qui repose sur un gaz, on illustre le fait que la pression exercée sur le piston par l'air et les petits cubes est en tout temps égale à la pression du gaz. La compression est réversible, car elle a lieu en tout temps à l'équilibre mécanique.
- 2 **Compression irréversible** : (à droite) en mettant soudainement un grand cube de métal sur un piston qui repose sur un gaz, on génère un déséquilibre mécanique entre la pression exercée sur le piston par l'air et le grand cube qui est supérieure à la pression du gaz. La compression ainsi illustrée est irréversible, car elle a lieu hors de l'équilibre mécanique.



- **Système** : gaz homogène dans un grand récipient sphérique de volume  $V(0)$  avec un tube vertical fin de section  $A$  dans lequel oscille sans frottement une bille de masse  $M$  et de section  $A$ .

- 1 **Adiabaticquement fermé** : la mesure du mouvement oscillatoire de la bille est si rapide que l'on peut considérer que le processus est adiabatique.
- 2 **Evolution réversible** : en absence de frottement et de transfert de chaleur, le mouvement oscillatoire n'est pas amorti.
- 3 **Compression isentropique** : comme le système est adiabaticquement fermé et que son évolution est réversible, le mouvement oscillatoire a lieu à entropie constante.



- **Volume de gaz : équilibre et oscillation**

$$(5.155)$$

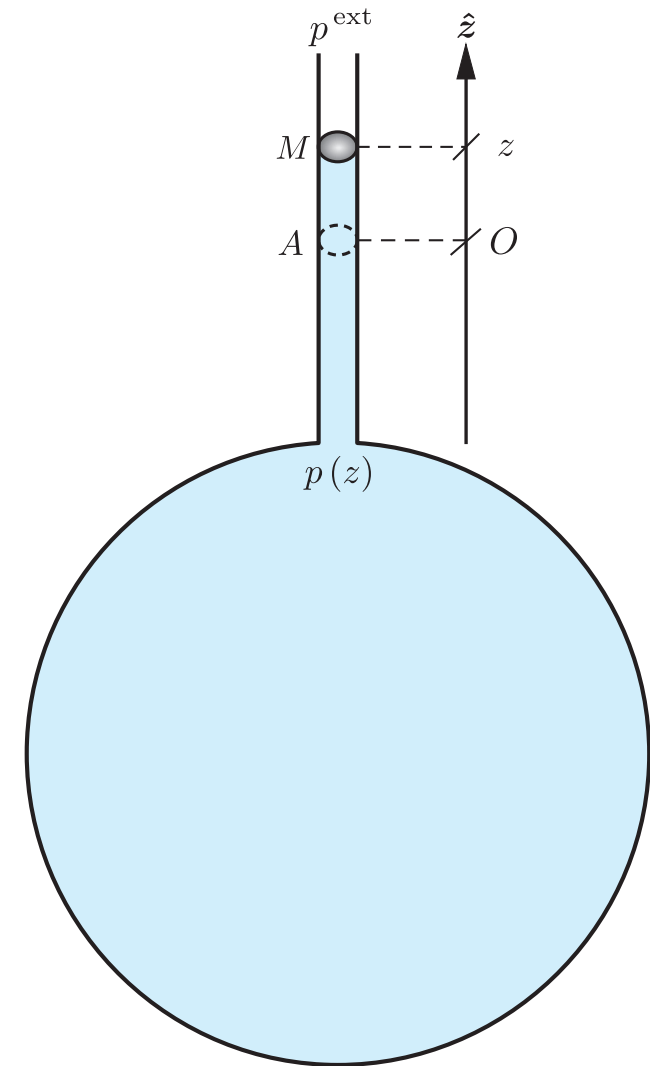
- **Processus isentropique : (5.108)**

$$(5.156)$$

- **Pression : (5.157)**

- **Développement limité : en  $Az/V(0) \ll 1$**

$$(5.158)$$



- Théorème centre de masse : bille

(5.159)

- 1 Poids :

(5.160)

- 2 Force élastique :

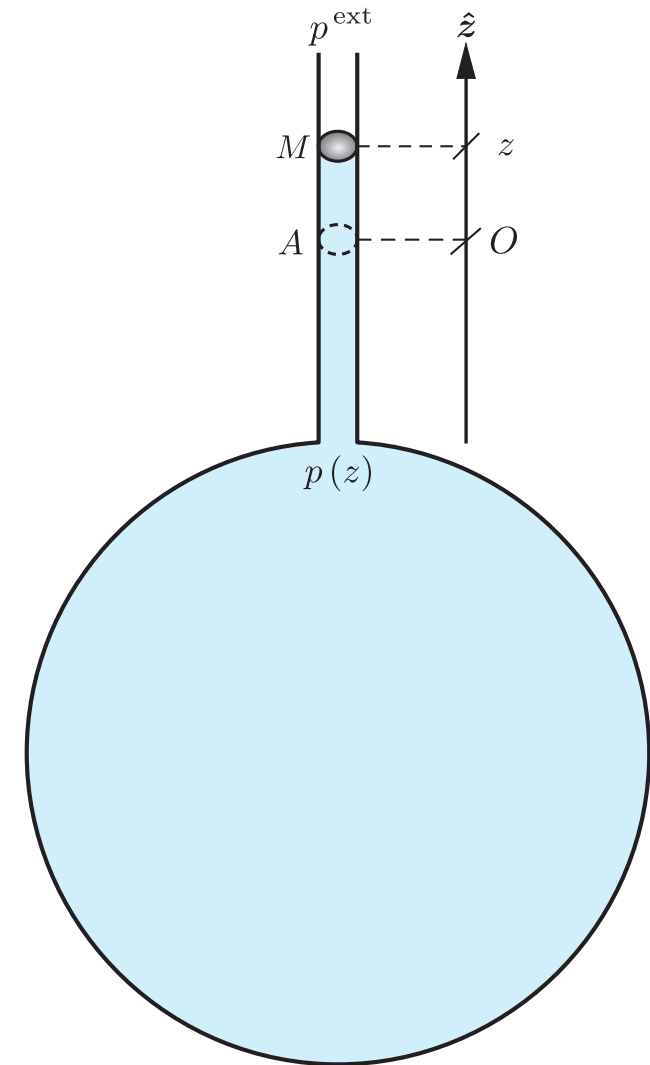
(5.161)

- 3 Accélération :

(5.162)

- Mouvement oscillatoire : bille

(5.163)



- **Pression** : gaz : approximation

$$p(z) = p(0) \left( 1 - \gamma \frac{Az}{V(0)} \right) \quad (5.158)$$

- **Mouvement oscillatoire** : bille

$$-Mg + (p(z) - p^{\text{ext}}) A = M \ddot{z} \quad (5.163)$$

- **Mouvement oscillatoire** : (5.158) dans (5.163)

$$(5.164)$$

- **Mouvement oscillatoire** : (5.164) remise en forme

$$(5.165)$$

- **Condition d'équilibre** :  $z = 0$  et  $\ddot{z} = 0$

$$(5.166)$$

- **Mouvement oscillatoire** : (5.166) dans (5.165)

$$(5.167)$$

- **Mouvement oscillatoire :**

$$(5.169)$$

- **Pulsation :**

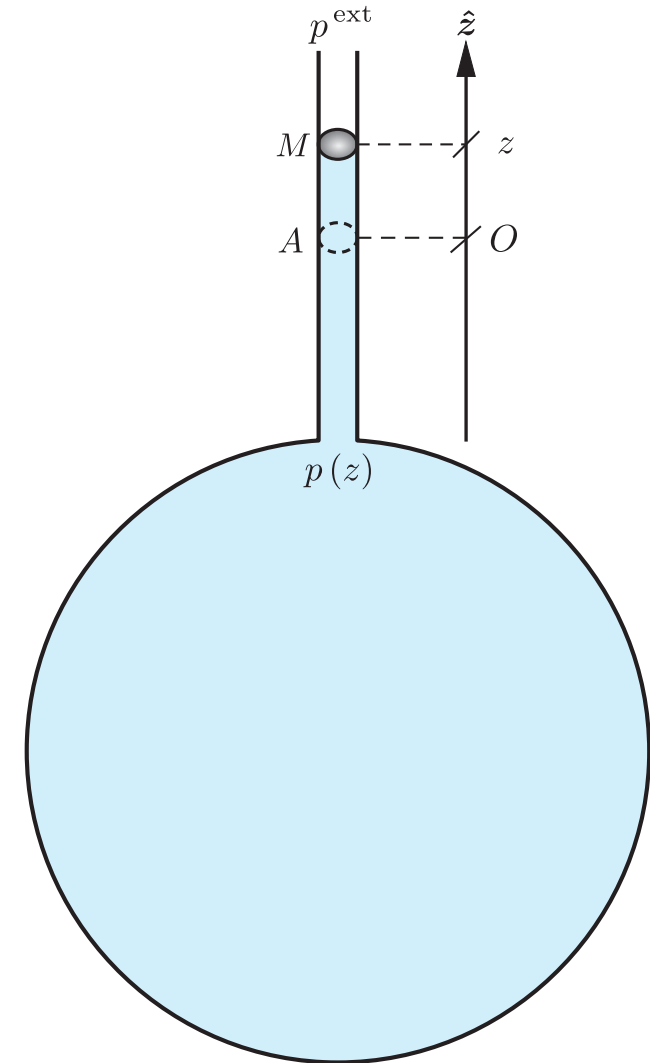
$$(5.170)$$

- **Fréquence d'oscillation :**

$$(5.171)$$

- **Coefficient gamma :** (5.171)

$$(5.172)$$



En mesurant la fréquence d'oscillation  $\nu$ , le volume à l'équilibre  $V(0)$ , la pression à l'équilibre  $p(0)$ , la section du tube  $A$  et la masse de la bille  $M$ , on détermine le coefficient  $\gamma$  du gaz.