

Applications du 1^{er} principe

- Règle pour les transformations
 - isothermes
 - isobares
 - isochores
- Exemples de transf. adiabatique
- Chaleur spécifiques molaires
 - gaz (C_p, C_v)
 - solides (Loi de Dulong-Petit)
- Règle pour les adiabatiques

Avec le premier principe nous pouvons calculer les échanges de W , Q d'un système avec l'extérieur pour différentes types de transformations, pour les gaz parfaits

- 1) Isotherme ($T = \text{const.}$)
- 2) Isochoré ($V = \text{const.}$)
- 3) Isobare ($P = \text{const.}$)
- 4) Adiabatique ($\delta Q = 0$, pas de chaleur échangée)

	Quant. conservée	Nom	ΔU	Q	W
1)	T	Isotherme			
2)	V	Isochoré			
3)	P	Isobare			
4)	?	Adiabatique			

Avec le premier principe nous pouvons calculer les échanges de W , Q d'un système avec l'extérieur pour différentes types de transformations, pour les gaz parfaits

- 1) Isotherme ($T = \text{const.}$)
- 2) Isochoré ($V = \text{const.}$)
- 3) Isobare ($P = \text{const.}$)
- 4) Adiabatique ($\delta Q = 0$, pas de chaleur échangée)

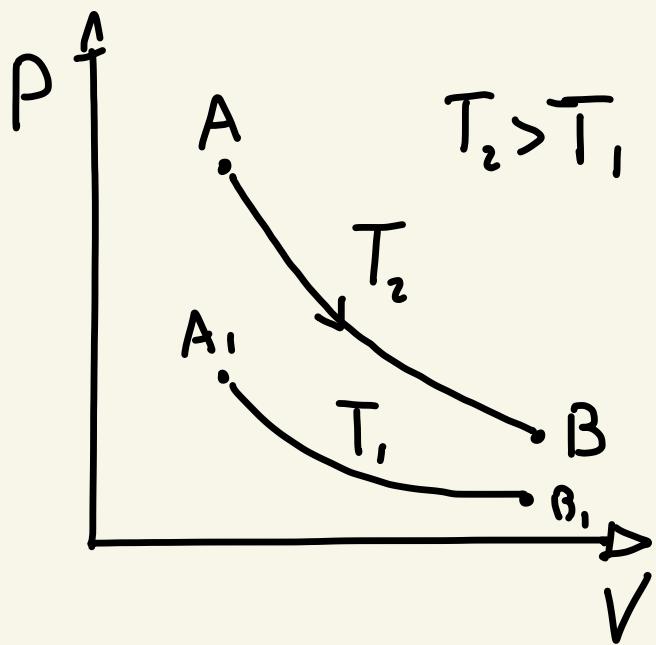
Quant. conservée	Nom	ΔU	Q	W
1) T	Isotherme	0	$Q = W$	
2) V	Isochoré	$\Delta V = Q$	0	
3) P	Isobare	$\Delta U = Q - W$	$P(V_f - V_i)$	
4) ?	Adiabatique	$\Delta U = -W$	0	$W = -\Delta U$

I) Isotherme (réversible)

Gaz parfait $pV = nRT$

$T = \text{const.} \rightarrow pV = \text{const.}$

(si $n = \text{const.}$)
(système fermé)



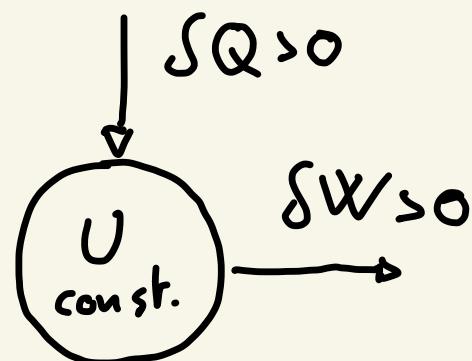
Ex. détente réversible A \rightarrow B

1^{er} principe $\delta W = -dV + \delta Q$

mais $dV = \frac{V}{2} nR dT = 0$, comme $T = \text{const.}$

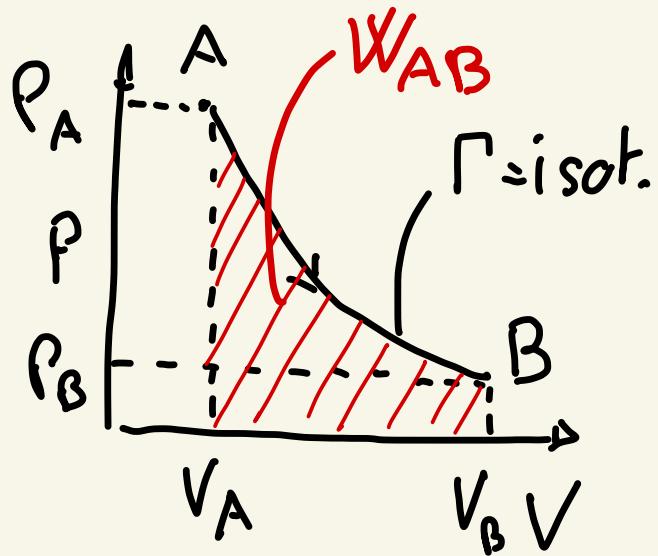
Donc $\delta W = \delta Q > 0$

Et pour une compression?



détente

Calculons le travail fait $A \rightarrow B$.



$$\delta W = pdV = \frac{nRT}{V} dV$$

$$\text{comme } pV = nRT$$

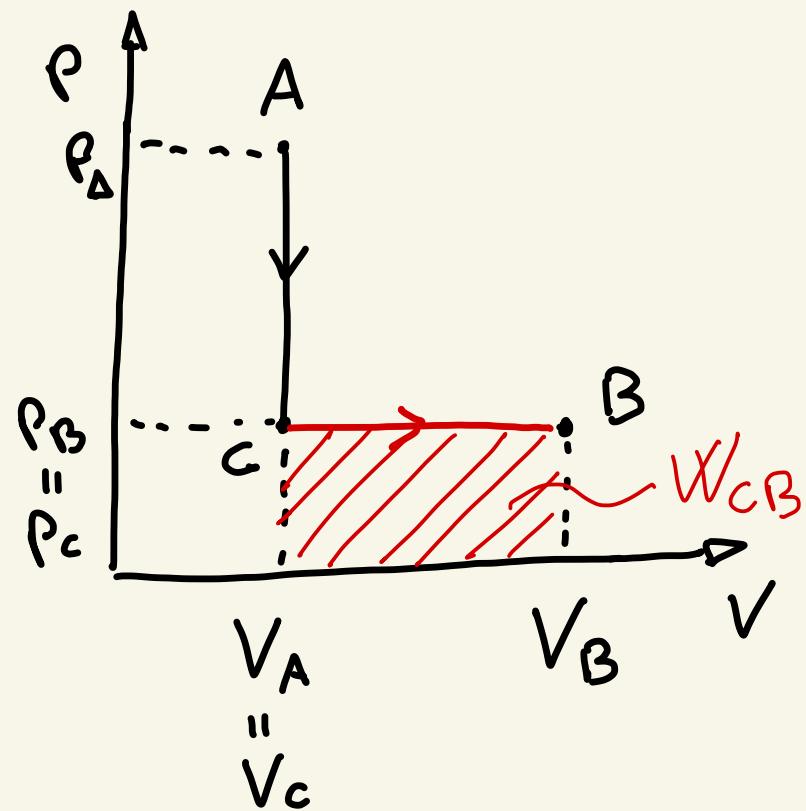
$$\text{Le travail } W_{AB} = \int_{A, \Gamma}^B \delta W \quad (\text{aire sous } \Gamma)$$

$$W_{AB} = \int_{A, \Gamma}^B \delta W = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V}$$

$$\rightarrow \boxed{W_{AB} = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}}$$

Si $V_B > V_A$: $W > 0 \rightarrow$ le gaz fait du travail mécanique pour augmenter son volume (et reçoit de la chaleur!)

Isocore et isobare



Isocore $A \rightarrow C$

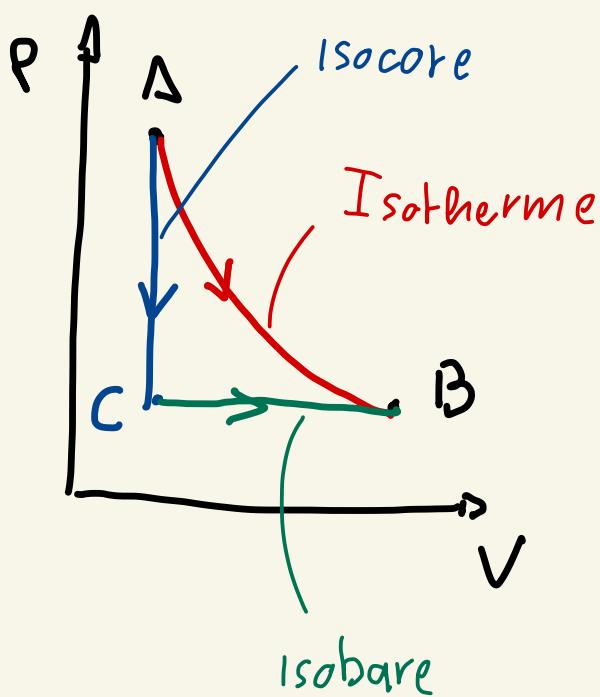
$$\int dW = P dV = 0 \rightarrow \boxed{W_{AC} = 0} \\ (\text{Volume is constant, air is a gas})$$

Isobare $C \rightarrow B$ $\int dW = P dV$

$$W_{CB} = \int_{C, P}^B P dV = P_B \int_C^B dV = P_B (V_B - V_C) =$$

$$= \boxed{P_B (V_B - V_A) = \frac{n R T_B}{V_B} (V_B - V_A)}$$

Revenons sur le fait que W et Q ne sont pas des fonction d'état. Comparons le travail



fait dans la déroule isotherme W_{AB} avec le travail fait sur l'isocore + l'isobare de $A \rightarrow C \rightarrow B$.

Peut-on dire que

$$W_{AB} = ? \quad W_{Ac} + W_{cB} ?$$

Bien sûr que non !

On peut le voir graphiquement ou en formules :

$$W_{AB} = nRT_B \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$W_{Ac} + W_{cB} = nRT_B \left(\frac{V_B - V_A}{V_B} \right)$$

Ils sont différents ! Le travail (comme la chaleur) dépend du chemin.

Applications du 1^{er} principe

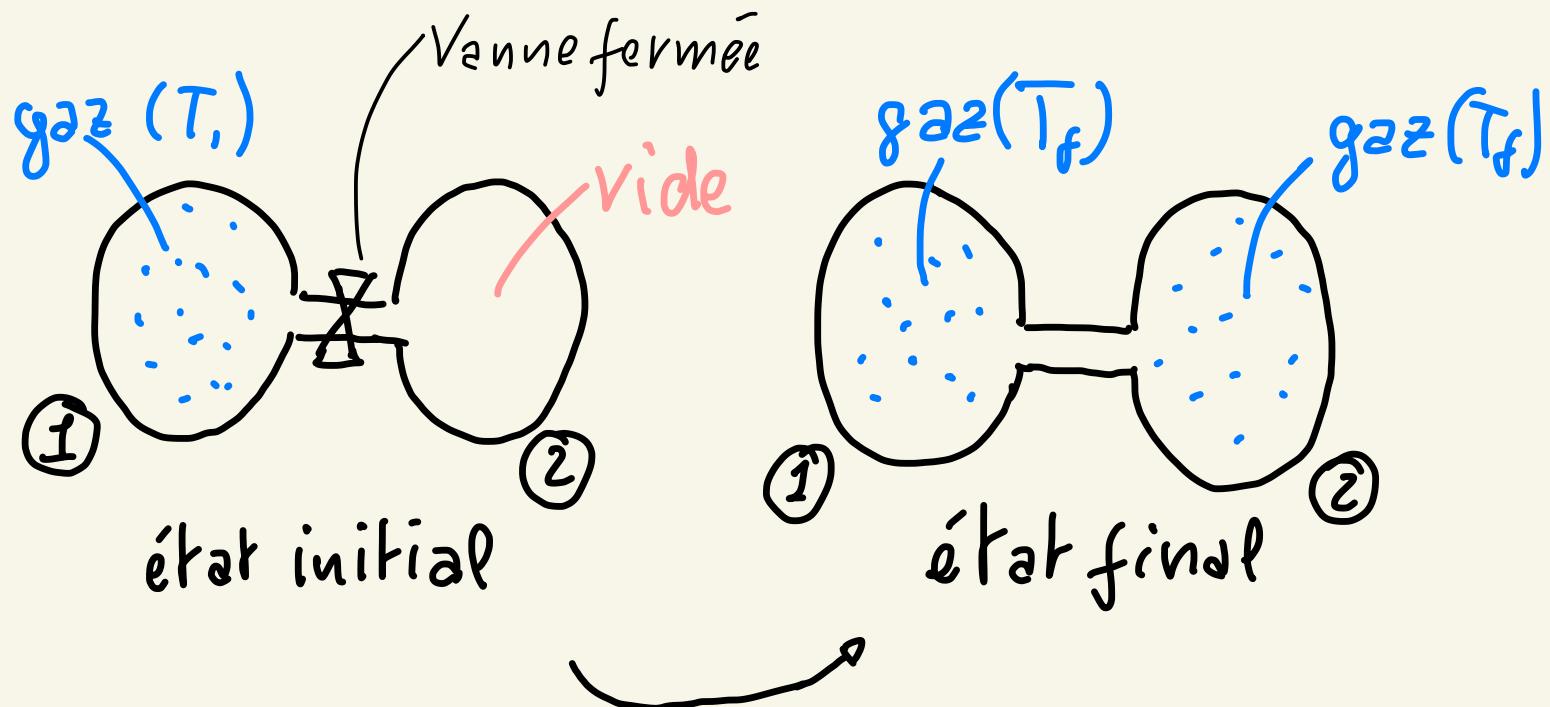
- Règle pour les transformations
 - isothermes
 - isobares
 - isochores
- Exemples de transf. adiabatique
- Chaleur spécifiques molaires
 - gaz (C_p, C_v)
 - solides (Loi de Dulong-Petit)
- Règle pour les adiabatiques

Adiabatique ($\delta Q = 0$)

Le système ne échange pas de l'énergie chaleur par exemple puisque la transformation est très rapide.

Exemple de adiabatique "simple":

"déton de Joule" ou "expansion libre"



Ouvre la vanne } le gaz remplit
très rapidement } la bouteille 2 aussi

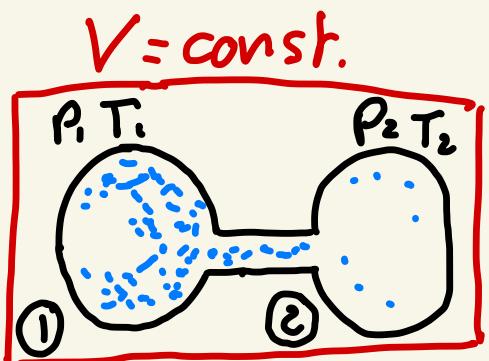
hyp. pas d'échange de chaleur avec l'extérieur

Question : quelle est la température finale T_f ?

Utilisons le 1^{er} principe :

$$\Delta U = Q - W = -W$$

↓
0



Combien vaut W ? Pour le **système total**

①+② il n'y a pas de variation de volume, donc
 $\Delta W = P dV = 0$ comme $dV = 0$.

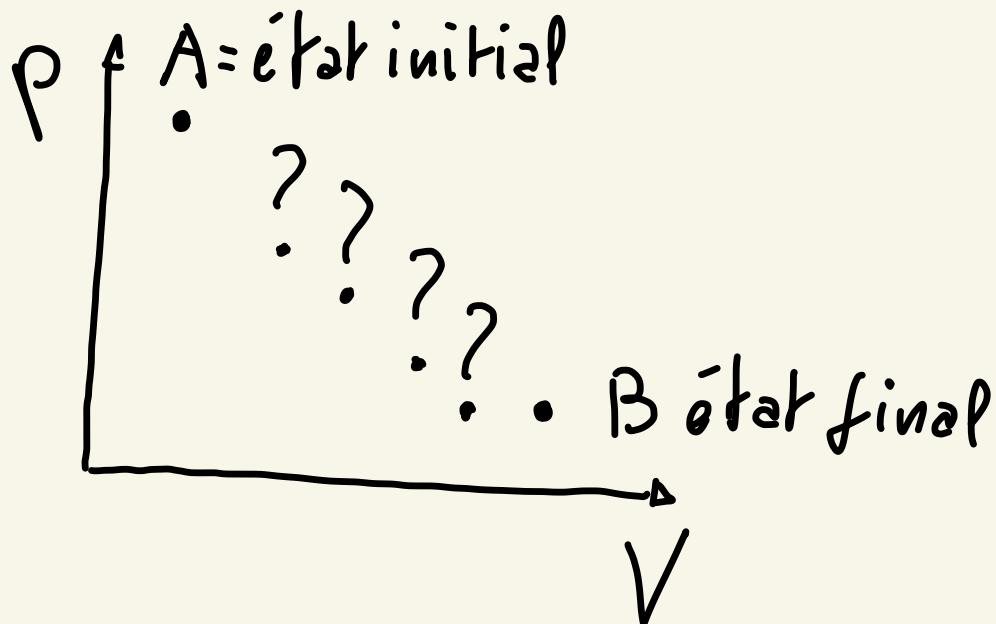
Donc : $\Delta U = 0 \rightarrow \Delta T = 0$

La température ne change pas.

Mais attention : on a considéré le système thermod. comme un tout. Pour le système de deux bouteilles, on peut définir une température (pression) uniquement à l'équilibre (quand $T_1 = T_2$)

Pendant la détente, $T_1 \neq T_2$ et $P_1 \neq P_2$, le système n'est pas à l'équilibre.

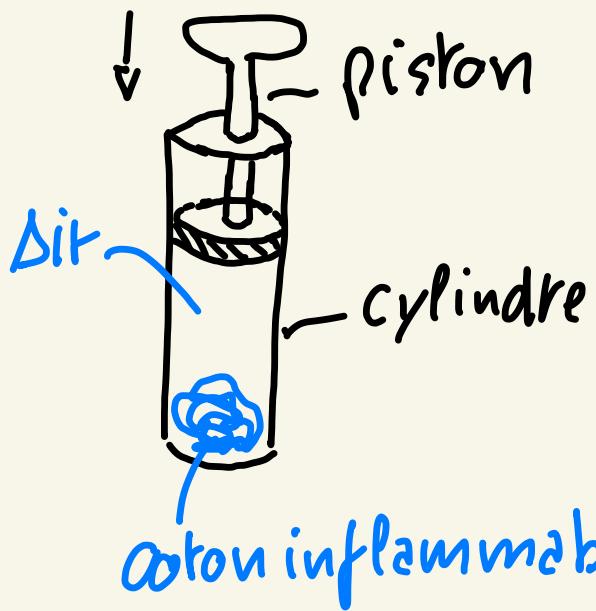
Pouvons-nous représenter cette transf. dans un diagramme $P-V$?



NON! Car la transformation n'est pas une
 succession d'états proches de l'équilibre
 → transformation irréversible

Quelques exemples de transformations adiab.

1) Briquet à gaz : compression adiabatique avec changement de volume



On met un coton inflammable dans le cylindre et on enfonce le piston violemment : le coton prend feu ! pourquoi ?

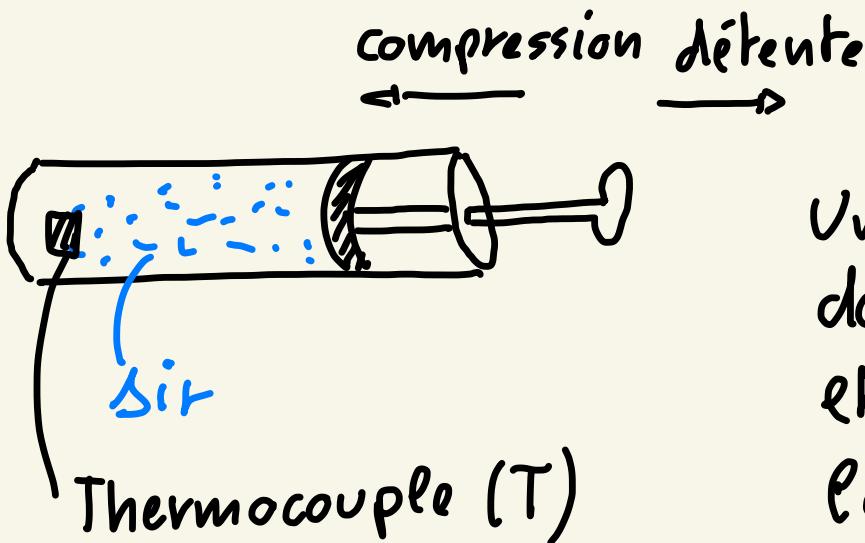
coton inflammable + alcool

Il s'agit d'une transf. adiabatique ("violemment"). Le système (air) n'a pas le temps d'échanger de la chaleur avec l'extérieur.

$$\Delta U = -W = -(-W_{\text{fournit}}) > 0 \rightarrow \Delta U > 0$$

$\Delta T > 0$ La température augmente et dépasse la température d'ignition du coton + alcool

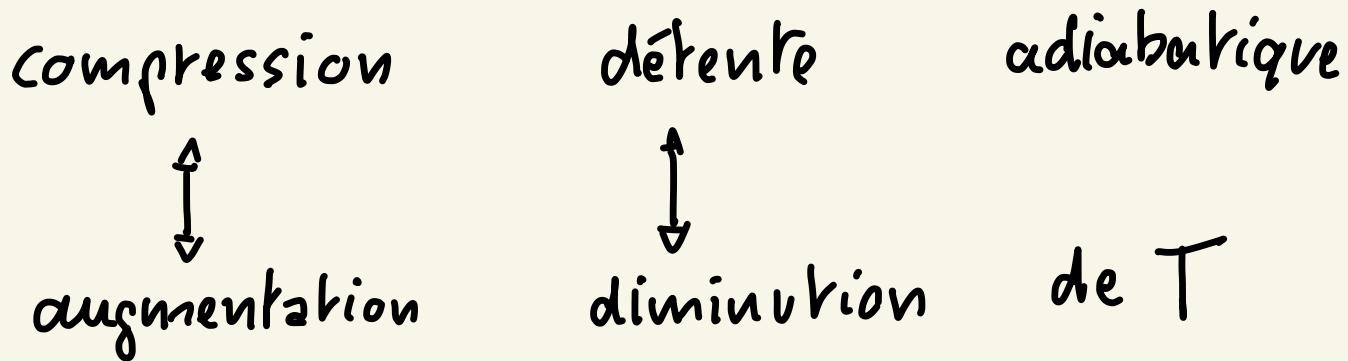
2) Compression et détente adiabatique



Un piston peut bouger dans un cylindre et la température de l'air est mesurée par un thermocouple.

$$\Delta U = -W = -(-W_{\text{fournit}})$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} > 0 & \text{compression} \\ < 0 & \text{détente} \end{array} \right.$$



Question challenge: pourquoi pour réfréroidir quelque chose on souffle avec les lèvres (bouche) quasi-fermés et non pas avec la bouche ouverte?

Applications du 1^{er} principe

- Règle pour les transformations
 - isothermes
 - isobares
 - isochores
- Exemples de transf. adiabatique
- Chaleur spécifiques molaires
 - gaz (C_p, C_v)
 - solides (Loi de Dulong-Petit)
- Règle pour les adiabatiques

Chaleurs spécifiques molaires

Pour liquides/solides nous avons vu que $Q = mC\Delta T$ où C = chaleur spécifique.

Pour les gaz ceci ne suffit pas. On doit considérer le type de transformation et la chaleur spécifique sera différente selon si le processus est à volume ou pression constante.

Def. chaleur spécifique molaire

$$\text{à } V = \text{const.} \quad C_V \quad Q = nC_V \Delta T$$

$$\text{à } p = \text{const.} \quad C_p \quad Q = \cancel{n}C_p \Delta T$$

$$*\text{ de moles} = \frac{N}{N_A}$$

$$[C_V] = [C_p] = \frac{\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \text{ ou } \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

Valeurs numériques de C_p , C_v (à 15°C)

	C_V	C_P	$C_P - C_V$ [cal/mol/k]
Mono-atom.			
H _e	2.98	4.97	1.99
Ne	2.98	4.97	1.99
Di-atom.			
N ₂	4.96	6.95	1.99
O ₂	5.03	7.03	2.00
Tri-atom.			
CO ₂	6.80	8.83	2.03
H ₂ O(100°C)	6.20	8.20	2.00
Poly-atom.			
C ₂ H ₆	10.30	12.35	2.05

cherchez le "schéma" de la régularité.

Les mêmes valeurs de C_p et C_v sont mesurées pour les gaz avec le même nombre de molécules.

Première question = pourquoi ? $\left\{ \begin{array}{l} C_p > C_v \\ C_p - C_v \approx 2 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \end{array} \right.$

Pour un gaz idéal, le 1^{er} principe nous dit que :

$$\left\{ \begin{array}{l} V = \text{const.} \rightarrow \delta W = PdV = 0 \\ \Delta U = \delta Q - \delta W = \delta Q \Rightarrow Q_V = \Delta U_V \propto \Delta T \end{array} \right.$$

Toute la chaleur fournie augmente U et donc T à volume constant.

$$\left\{ \begin{array}{l} P = \text{const.} \\ Q_P = \Delta U_P + \underbrace{P \Delta V}_W \end{array} \right.$$

À pression constante, la chaleur fournie augmente U mais aussi le volume ΔV , donc la température augmente moins \rightarrow $C_p > C_v$ (intuitivement)

Mais $U = U(T)$, donc la même augmentation de T donne la même augmentation de U :

Pour même $\Delta T \rightarrow \Delta U = \Delta U_V = \Delta U_P$

$$\rightarrow Q_V = Q_P - P\Delta V$$

En utilisant les définitions de C_V et C_P :

$$nC_V\Delta T = nC_P\Delta T - P\Delta V$$

$$n(C_P - C_V)\Delta T = P\Delta V = nR\Delta T$$

et en simplifiant:

~~$$\cancel{\Delta T} n(C_P - C_V) = nR\Delta T$$~~

on trouve $C_P - C_V = R = \frac{8.315 \text{ J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} = 1.99 \frac{\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$

\rightarrow exactement la valeur expérimentale!

Note : comme en général $\Delta U_V = \Delta U_P = \Delta U$
et que $\Delta U_V = n C_V \Delta T$ (V est
uniquement fonction de T) on peut
écrire pour toutes les transformations
(non seulement celles à $V = \text{const}$)

$$\Delta U = n C_V \Delta T \text{ et } dU = n C_V dT$$

Deuxième question : peut-on expliquer la
valeur de C_P et C_V , et le fait qu'elle est la
même pour le même nombre d'atomes ?

Pour ça, nous utilisons la théorie cinétique et
le principe de equipartition de l'énergie.

$$\Delta V = \text{const.} \quad W = 0$$

$$\Delta U = Q_V = \frac{\nu}{2} nRT$$

|| déf. de C_V

degrés de liberté

$$\text{donc } C_V = \frac{\nu}{2} R$$

$$nC_V \Delta T$$

Pour un gaz mono-atomique

$$\nu = 3, \quad C_V = \frac{3}{2} R \sim 2.98 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$

Pour un gaz di-atomique

$$\nu = 5 \quad C_V = \frac{5}{2} R \sim 5 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$

(gas d'oscillations en rc)

On retrouve les valeurs expérimentales en utilisant le principe d'équpartition.

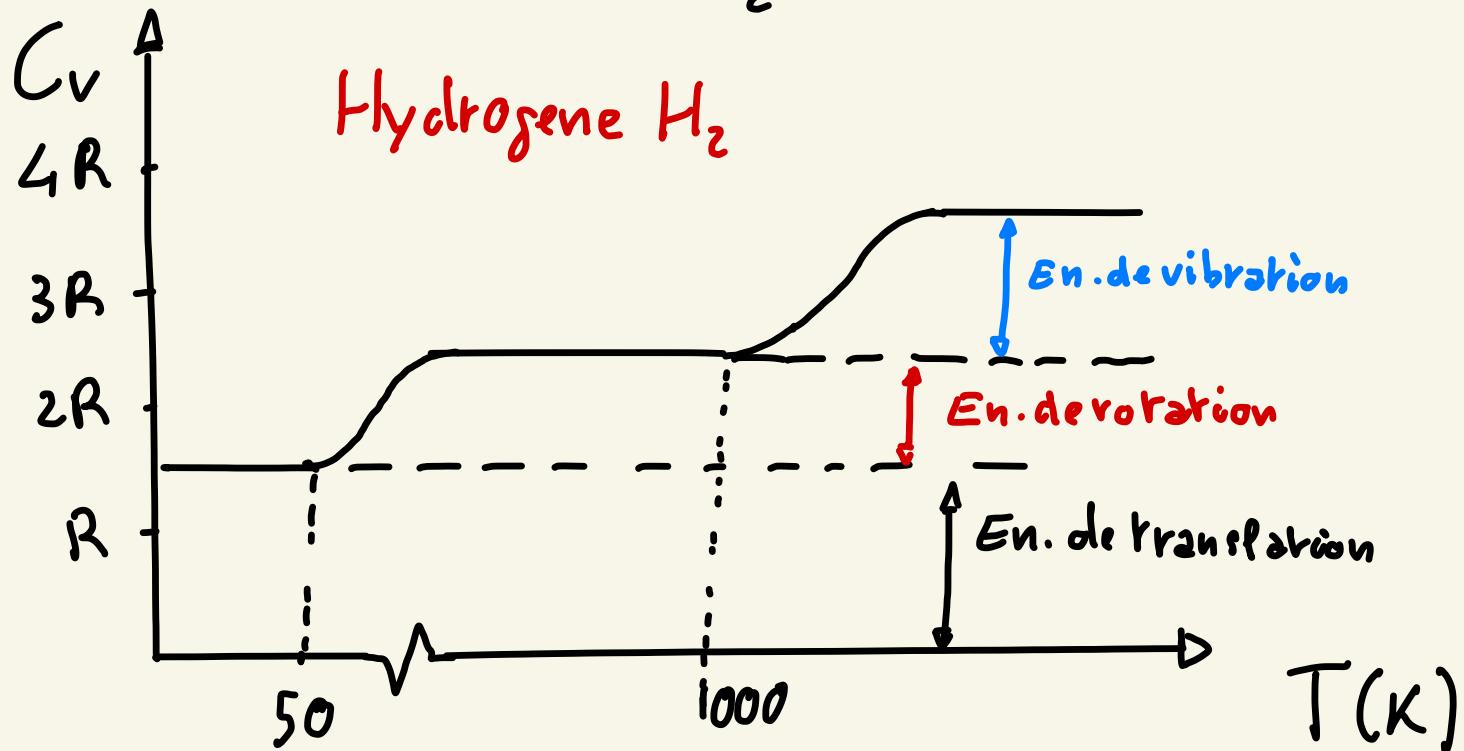
Question challenge :

pour gaz di-atomique, si on mesure C_V à

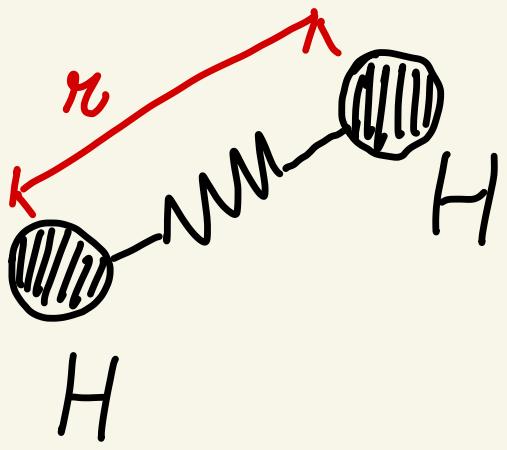
très basse $T \rightarrow C_V = \frac{3}{2} R$

très haute $T \rightarrow C_V = \frac{7}{2} R$

pourquoi ?



- A basse T , l'énergie est insuffisante pour exciter les degrés de rotation : seulement la translation est "active" \rightarrow l'énergie est immagasinée uniquement dans 3 degrés de liberté.
- A haute T , on excite aussi les vibrations de la molécule \rightarrow l'énergie est stockée dans les états vibrationnels \rightarrow pourquoi 2 degrés ?



Un oscillateur possède deux types d'énergie =

cinétique
 \dot{p}^2

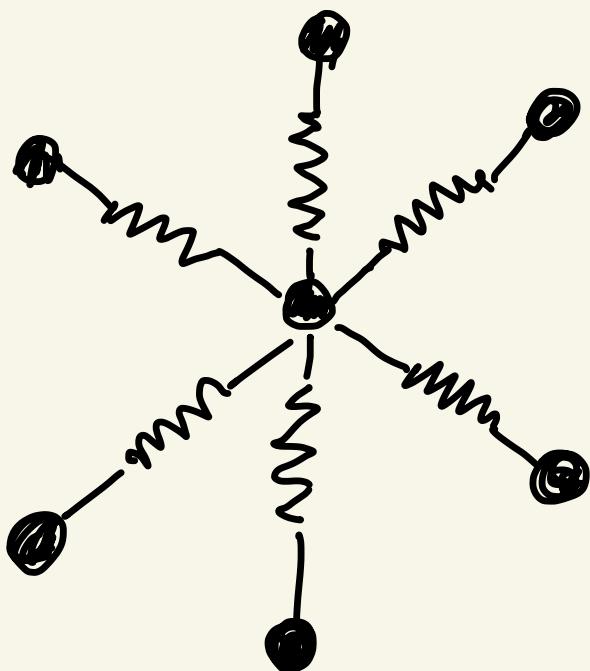
potentielle
 r^2

Donc deux degrés de liberté, dont chacun contribue avec $\frac{1}{2}R!$

Comment se comportent les solides?

Etant donné la puissance de l'interprétation microscop. et du théorème d'équipartition, on peut essayer de l'appliquer aux solides.

Combien de degrés de liberté dans un solide?



Chaque atome dans un réseau a 6 voisins.

Donc :

- 6 degrés potentiels
- 6 degrés cinétiques

Mais il faut diviser par deux pour ne pas compter le même atome deux fois.



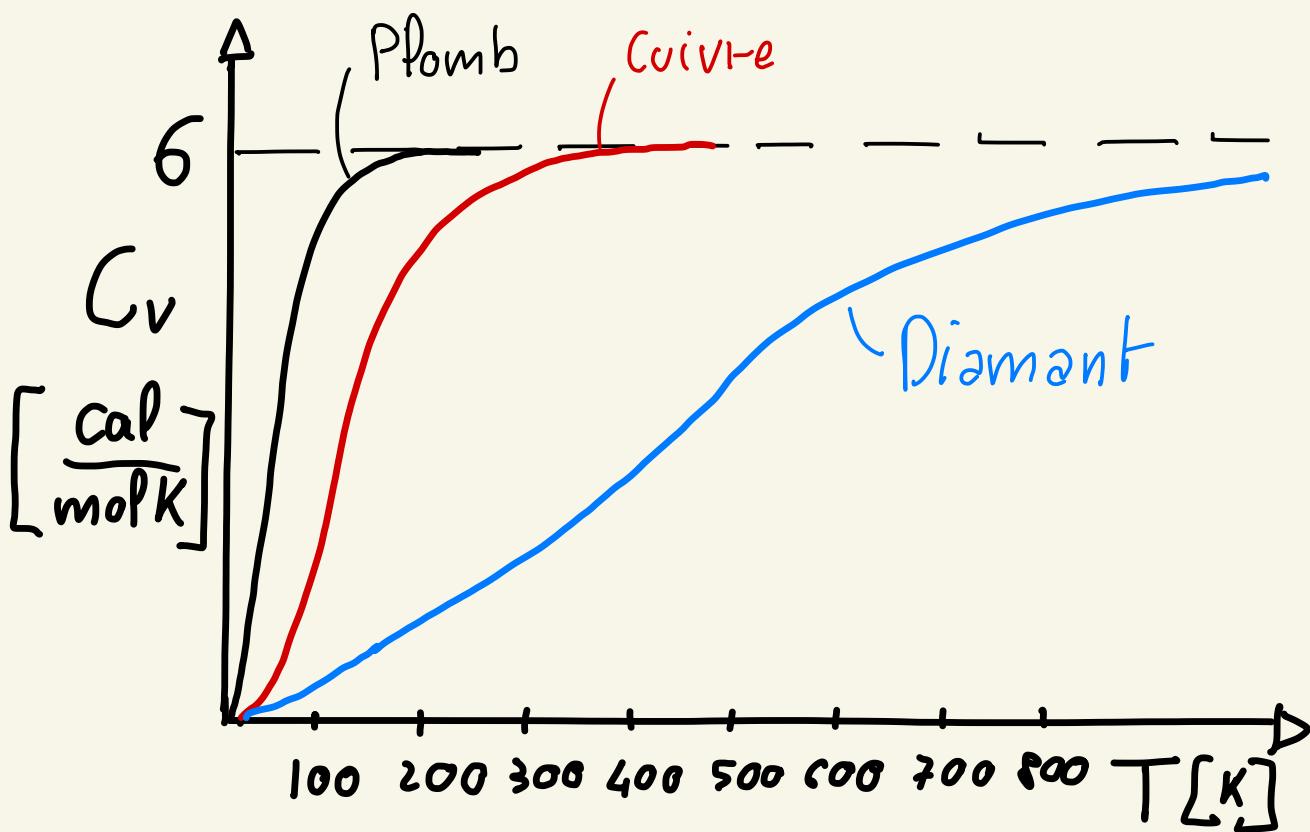
6 degrés de liberté

Toujours à V const :

$$C_{\text{Solids}} = \frac{6}{2} R = 3R \sim 6 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$

Celle-ci est la loi de Dulong et Petit

Que est-ce se passe à basse température?



La structure du réseau devient de plus en plus "rigide" et donc l'on réduit le nombre de degrés de liberté effectivement "actifs".

En réalité, pour une description physique précise dans ce cas il faut utiliser la physique quantique. On trouve des limites fondamentales de notre modèle simple (atomes = boules, liaisons = ressorts, etc...).

Maintenant nous sommes prêts pour dériver l'éq. qui décrit les transf. adiabatiques !

Applications du 1^{er} principe

- Règle pour les transformations
 - isothermes
 - isobares
 - isochores
- Exemples de transf. adiabatique
- Chaleur spécifiques molaires
 - gaz (C_p, C_v)
 - solides (Loi de Dulong-Petit)
- Règle pour les adiabatiques
 - exemple de calcul

Expansion adiabatique (réversible) pour un gaz parfait.

1^{er} principe $Q=0 \rightarrow W = -\Delta U$

Calcul

$$dU = \cancel{\delta Q}^0 - \delta W = -\delta W = -pdV$$

$$dU = nC_V dT \quad (\text{toujours valable!})$$

donc

$$dU + pdV = nC_V dT + pdV = 0 \quad \text{mais } p = \frac{nRT}{V}$$

$$nC_V dT + \frac{nRT}{V} dV = 0 \rightarrow \boxed{\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0}$$

En intégrant : $\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V = \text{const.}$

$$\ln \left(TV^{\frac{R}{C_V}} \right) = \text{const} \rightarrow \boxed{TV^{\frac{R}{C_V}} = \text{const}}$$

$$TV \frac{R}{C_V} = \text{const}$$

$$\text{mais } T = \frac{PV}{nR}$$

donc

$$\frac{PV}{nR} \cdot V \frac{R}{C_V} = \text{const}$$

$$PV^{\frac{1+R}{C_V}} = \text{const.} \rightarrow$$

$$PV^\gamma = \text{const.}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

Déf. $\boxed{\gamma = 1 + \frac{R}{C_V}} = \frac{C_V + R}{C_V} = \frac{C_P}{C_V} > 1$

\hookrightarrow exposant adiabatique

Note: $\gamma = \frac{\left(1 + \frac{V_2}{2}\right)R}{\frac{V_2}{2}R} = \frac{1 + V_2/2}{V_2} = \frac{2 + V}{V}$

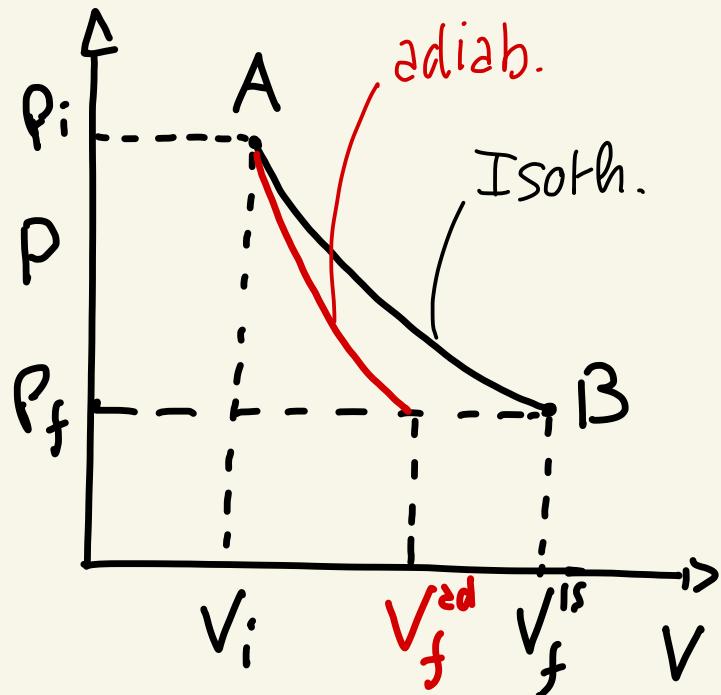
Ex. gaz mono-atomique

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

$$\gamma = \frac{5}{2} R \cdot \frac{2}{3} R = \frac{5}{3} = 1.67$$

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

Note 1. Pour la même réduction de pression, le volume final est inférieur pour une transf. adiabatique par rapport à une iso-thérme.



adiab.

$$\frac{V_f^{ad}}{V_i} = \left(\frac{P_i}{P_f} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

isoth.

$$\frac{V_f^{is}}{V_i} = \frac{P_i}{P_f}$$

$\gamma > 1$ toujours!

Interprétation phys. : dans la détente adiabatique, T diminue donc le gaz "occupe" moins de volume (pour la même pression)

Note 2. Nous avons fait l'hypothèse que la transf. soit réversible (quasi-statique \equiv succession d'états d'équilibre).

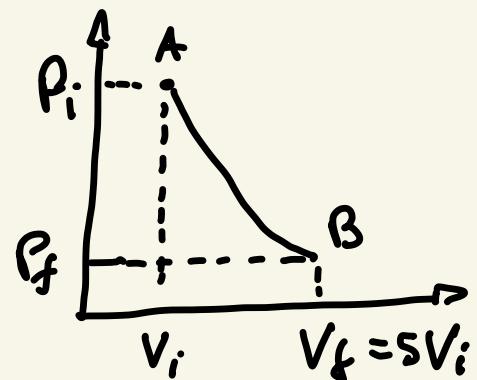
Sans cette hyp. on ne pourrait même pas dessiner la transform. dans le diagramme $P-V$.

Note 3. Notez que dans le cas adiabatique T change sans échanger de la chaleur. Donnez une explication en utilisant le 1^{er} principe.

Ex. de calcul de détente adiabatique

Gaz idéal (300°K) sujet à une expansion de 5 fois son volume initial. Quelle est la T_f finale?

- a) gaz mono-at.
- b) gaz di-at. (sans vibr.)
- c) gaz di-at. (avec vibr.)



Sol. $\rho V^\gamma = \text{const.} \rightarrow P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$

mais $\begin{cases} P_f V_f = n R T_f \\ P_i V_i = n R T_i \end{cases} \rightarrow \frac{P_f V_f}{T_f} = \frac{P_i V_i}{T_i}$

donc $T_f = T_i \frac{P_f V_f}{P_i V_i} = T_i \frac{V_i^\gamma}{V_f^\gamma} \frac{V_f}{V_i} = T_i \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma-1}$

ou bien se rappeler que $T V^{\gamma-1} = \text{const.}$

$$a) \quad \gamma = \frac{5}{2} R \times \frac{2}{3R} = \frac{5}{3} \quad T_f = T_i \left(\frac{1}{5}\right)^{\frac{5}{3}-1} \sim 103K$$

$$b) \quad \gamma = \frac{1 + V_2}{V_1} = \frac{1 + \frac{5}{2}}{\frac{5}{2}} = \frac{7}{5} \quad T_f \sim 158K$$

$$V = 5 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{transl. 3} \\ \text{rot. 2} \end{array} \right.$$

$$c) \quad \gamma = \frac{1 + V_2}{V_1} = \frac{1 + \frac{7}{2}}{\frac{7}{2}} = \frac{9}{7} \quad T_f = 189K$$

$$V = 7 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{transl. 3} \\ \text{rot. 2} \\ \text{vibr. 2} \end{array} \right.$$

Note 1. Il faut utiliser la T_{absolue} et non pas les $^{\circ}C$!

Quantité conservée	Nom	ΔU	Q	W
1) T	isotherme	\circ	$Q = W$ $nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	
2) V	isochore	$\Delta U = Q = nC_v \Delta T$	\circ	
3) P	isobare	$nC_v \Delta T$	$nC_p \Delta T$	$p(V_f - V_i)$
4) $\frac{PV^\gamma}{TV^{\gamma-1}}$	adiabatique	$\Delta U = -W = nC_v \Delta T$	\circ	$W = -\Delta U = -nC_v \Delta T$