

Premier principe de la thermodynamique

« [Thermodynamics] is the only physical theory of universal content which I am convinced will never be overthrown, within the framework of applicability of its basic concepts. »

Albert EINSTEIN, *Autobiographical notes*, 1949

Sommaire

I Énoncé du premier principe	2
I/A Énoncé général	2
I/B Cas particuliers	3
II Transformation monobare et enthalpie d'un système	4
II/A Enthalpie et premier principe enthalpique	4
II/B Capacités thermiques	4
II/C Changement d'état et calorimétrie	6

Capacités exigibles

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan énergétique faisant intervenir travail et transfert thermique. <input type="checkbox"/> Distinguer le statut de la variation de l'énergie interne du statut des termes d'échange. <input type="checkbox"/> Calculer le transfert thermique sur un chemin donné connaissant le travail et la variation de l'énergie interne. <input type="checkbox"/> Utiliser le premier principe de la thermodynamique entre deux états voisins. <input type="checkbox"/> Exploiter l'extensivité de l'énergie interne. | <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Exprimer le premier principe sous forme d'enthalpie dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et dans l'état final. <input type="checkbox"/> Exprimer l'enthalpie $\mathcal{H}_m(T)$ du gaz parfait à partir de l'énergie interne. <input type="checkbox"/> Justifier que l'enthalpie \mathcal{H}_m d'une phase condensée peu compressible et peu dilatable peut être considérée comme une fonction de l'unique variable T. <input type="checkbox"/> Exploiter l'extensivité de l'enthalpie et réaliser des bilans en prenant en compte des transitions de phases. |
|--|--|

L'essentiel

Définitions

- T4.1 : États voisins 2
- T4.2 : Enthalpie 4
- T4.3 : Capacité thermique à P constant 4
- T4.4 : Coefficient adiabatique 5
- T4.5 : Enthalpie de changement d'état 6
- T4.6 : Calorimètre 7

Propriétés

- T4.1 : Premier principe de la thermodynamique 2
- T4.2 : Premier principe enthalpique 4
- T4.3 : Relation de MAYER 5
- T4.2 : Expressions de $C_V^{G.P.}$ et $C_P^{G.P.}$ 5

Démonstrations

- T4.1 : Premier principe de la thermodynamique 2
- T4.2 : Premier principe enthalpique 4
- T4.3 : Relation de MAYER 5
- T4.4 : Expressions de $C_V^{G.P.}$ et $C_P^{G.P.}$ 5

Lois

- T4.1 : Seconde loi de JOULE 5

Preuves

- T4.1 : Seconde loi de JOULE 5

Implications

- T4.1 : Système isolé 3
- T4.2 : Thermostat 3
- T4.3 : Capacités thermiques phase condensée 5

Applications

- T4.1 : Cycle de LENOIR 2
- T4.2 : Détente de JOULE-GAY LUSSAC 3
- T4.3 : Thermostat 3
- T4.4 : Premier principe élémentaire 3
- T4.5 : Calorimétrie simple 7
- T4.6 : Calorimétrie avec changement d'état 7

Points importants

- T4.1 : Calcul de transferts thermiques 3
- T4.2 : Valeurs de $C_P^{G.P.}$ et $\gamma^{G.P.}$ 5
- T4.3 : Utilisation des capacités thermiques 6
- T4.4 : Endo. vs exothermique 6

Erreurs communes

- T4.1 : Conditions 1^{er} ppe. enthalpique 4

Outils

- T4.1 : Détermination état final diphasé 7

I Énoncé du premier principe

I/A Énoncé général

Rappel T4.1 : Énergie totale et première loi de JOULE

L'énergie d'un système thermodynamique s'écrit $\mathcal{E} = \mathcal{E}_m + U$, avec deux énergies :

◇ **Macroscopique**, $\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_p$; ◇ **Microscopique**, $U = e_c + e_p$.

Ce sont des **grandeurs d'état, extensives et additives**. L'énergie interne suit la **première loi de JOULE** : U_m et u ne dépendent que de la température pour les gaz parfaits et les phases condensées.

Conséquence

Pour $n = \text{cte}$,

$$dU = C_V dT \\ \Leftrightarrow \Delta U = C_V \Delta T$$

Définition T4.1 : États voisins

Deux états sont voisins si toutes leurs variables d'état ont des valeurs très proches :

$$|T_f - T_i| \ll T_i \quad |P_f - P_i| \ll P_i \quad \dots$$

on parle alors de **transformation élémentaire**.

♥ Propriété T4.1 : Premier principe de la thermodynamique

Un système thermodynamique **fermé** ne peut céder ou recevoir de l'énergie que de deux manières :

- ◇ *via* des interactions **macroscopiques** sous forme de **travail**, noté $\mathcal{W} = \mathcal{W}_p + \mathcal{W}_u$ avec \mathcal{W}_u autre que pression ;
- ◇ *via* des interactions **microscopiques** sous forme de **transfert thermique**, noté \mathcal{Q} .

\mathcal{W} et \mathcal{Q} ne sont **pas** des grandeurs d'état mais **dépendent du chemin suivi**. Par conservation de l'énergie :

Général	Repos macroscopique	Élémentaire
$\Delta \mathcal{E} = \mathcal{W} + \mathcal{Q}$	$\Delta \mathcal{E}_m = 0 \Leftrightarrow \Delta U = \mathcal{W} + \mathcal{Q}$	$dU = \delta \mathcal{W} + \delta \mathcal{Q}$

On se placera la plupart du temps dans un état de repos macroscopique : $\Delta \mathcal{E}_c = \Delta \mathcal{E}_p = 0$.

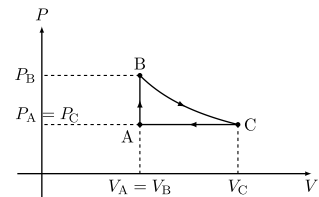
Démonstration T4.1 : Premier principe de la thermodynamique

Immédiat : $\Delta \mathcal{E} \triangleq \mathcal{E}_{\text{échangée}}$

♥ Application T4.1 : Cycle de LENOIR

On reprend le cycle du chapitre T3, constitué d'une isochore AB, d'une isotherme BC puis d'une isobare CA.

- 4 Calculer les transferts thermiques associés aux transformations AB, BC et CA, puis sur le cycle. Commenter.



- 4 ◇ On calcule les ΔU :

$$\Delta U_{AB} = C_V \Delta T = \frac{5}{2} nR (T_B - T_A) = \underline{7,0 \text{ kJ}}$$

$$\Delta U_{BC} = \frac{5}{2} nR (T_C - T_B) = \underline{0}$$

$$\Delta U_{CA} = \frac{5}{2} nR (T_A - T_C) = \underline{-7,0 \text{ kJ}}$$

- ◇ D'où les transferts thermiques :

$$\mathcal{Q}_{AB} = \Delta U_{AB} - \mathcal{W}_p^{AB} = \underline{7,0 \text{ kJ}}$$

$$\mathcal{Q}_{BC} = \Delta U_{BC} - \mathcal{W}_p^{BC} = \underline{3,88 \text{ kJ}}$$

$$\mathcal{Q}_{CA} = \Delta U_{CA} - \mathcal{W}_p^{CA} = \underline{-9,8 \text{ kJ}}$$

Ainsi, $\mathcal{Q}_{\text{cycle}} = +1,08 \text{ kJ} = -\mathcal{W}_p^{\text{cycle}}$ car $\Delta U_{\text{cycle}} = 0 = \mathcal{W}_p^{\text{cycle}} + \mathcal{Q}_{\text{cycle}}$

Le fluide reçoit un transfert thermique **positif**, et un travail **négatif** ; autrement dit il convertit un transfert thermique en travail mécanique : c'est un **moteur**.

Important T4.1 : Calcul de transferts thermiques

Pour un gaz parfait ou une phase condensée incompressible et indilatable, on connaît les expressions de Δu et \mathcal{W} : on détermine donc \mathcal{Q} par premier principe :

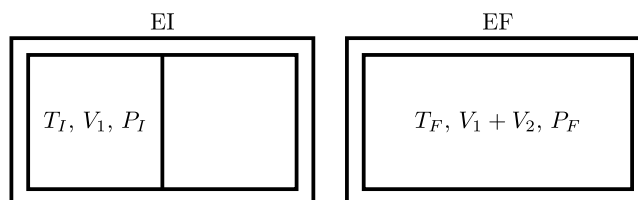
$$\mathcal{Q} = \Delta u - \mathcal{W}$$

TABLEAU T4.1 – Expressions de u , \mathcal{W}_p et \mathcal{Q} pour un gaz parfait

Transforma°	Énergie interne	Travail pression	Transfert thermique
Isotherme	$\Delta u = 0$	$\mathcal{W}_p^{\text{isoT}} = -nRT_0 \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$	$\mathcal{Q}_{\text{isoT}} = nRT_0 \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$
Isochore	$\Delta u = C_V(T_f - T_i)$	$\mathcal{W}_p^{\text{isoV}} = 0$	$\mathcal{Q}_{\text{isoV}} = C_V(T_f - T_i)$
Isobare	$\Delta u = C_V(T_f - T_i)$	$\mathcal{W}_p^{\text{isoP}} = -P(V_f - V_i)$	$\mathcal{Q}_{\text{isoP}} = (C_V + nR)(T_f - T_i)$
Adia. QS	$\Delta u = C_V(T_f - T_i)$	$\mathcal{W}_p^{\text{LAP}} = C_V(T_f - T_i)$	$\mathcal{Q}_{\text{adia}} = 0$

I/B Cas particuliers**Application T4.2 : Détente de JOULE-GAY LUSSAC**

Soit un gaz contenu dans un volume V_1 séparé par une paroi d'un volume V_2 vide. Le volume $V_1 + V_2$ est calorifugé et indéformable. À $t = 0$ s on retire la paroi et on attend l'équilibre. Montrer que la variation est isoénergétique, et en déduire la température finale du gaz.



Soit $\Sigma = \{\text{gaz} + \text{vide}\}$. D'après l'énoncé, $\mathcal{Q} = 0$ car calorifugé, et $\mathcal{W}_p = 0$ car indéformable ($dV = 0$). Ainsi,

$$\Delta u = 0 \Leftrightarrow C_V \Delta T = 0 \quad \text{soit} \quad T_f = T_i \quad \blacksquare$$

Implication T4.1 : Système isolé

Par définition, un système isolé n'échange pas d'énergie avec l'extérieur. On a donc forcément $\Delta u_{\text{isolé}} = 0$

Application T4.3 : Thermostat

On jette un bloc de fer de température élevée dans un lac de température faible. Le système {bloc+lac} est isolé, et les deux phases sont incompressibles et indilatables.

Montrer que la température du lac reste constante.

$$\begin{aligned} \Delta u_{\text{tot}} = 0 &\Leftrightarrow \Delta u_{\text{lac}} = -\Delta u_{\text{bloc}} \\ \Leftrightarrow |m_{\text{lac}} c_{\text{lac}} \Delta T_{\text{lac}}| &= |m_{\text{bloc}} c_{\text{bloc}} \Delta T_{\text{bloc}}| \\ \Leftrightarrow |\Delta T_{\text{lac}}| &= \frac{m_{\text{bloc}} c_{\text{bloc}}}{m_{\text{lac}} c_{\text{lac}}} |\Delta T_{\text{bloc}}| \end{aligned}$$

Or $m_{\text{lac}} \gg m_{\text{bloc}}$ et $c_{\text{lac}} \approx 10c_{\text{bloc}}$

$$\Rightarrow |\Delta T_{\text{lac}}| \approx 0$$

Implication T4.2 : Thermostat

Un thermostat est donc un système de **très grande capacité thermique**.

Application T4.4 : Premier principe élémentaire

On considère une casserole remplie d'un volume $V = 2$ L d'eau liquide posée sur une plaque électrique. On néglige les échanges thermiques avec l'air environnant, et on considère que la puissance \mathcal{P} des échanges thermiques entre le système {eau + casserole} et la plaque est constante et vaut 1000 W.

Initialement la température de l'eau est $T_0 = 293$ K. On allume la plaque à l'instant $t > 0$. On négligera la capacité thermique de la casserole et on donne la capacité thermique massique de l'eau liquide $c = 4,18$ kJ·K⁻¹·kg⁻¹.

- 1 En considérant une transformation élémentaire entre les instants t et $t + dt$, déterminer l'équation différentielle vérifiée par la température T de l'eau pour $t > 0$.
- 2 En déduire l'instant t_1 pour lequel l'eau commence à bouillir.

1

Or

$$dU = \underbrace{\delta W}_{=0} + \delta Q \quad \text{et} \quad dU = mc dT$$

$$\delta Q = \mathcal{P} dt$$

donc

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\mathcal{P}}{\rho V c}$$

2

$$T - T_0 = \frac{\mathcal{P}}{\rho V c} t \Leftrightarrow t_1 = (T_{\text{eb}} - T_0) \frac{\rho V c}{\mathcal{P}} \Rightarrow t_1 = 668,8 \text{ s} \approx 11 \text{ min}$$

II Transformation monobare et enthalpie d'un système

Beaucoup de transformations thermodynamiques ont lieu au contact de l'air donc sous une **pression extérieure** P_{ext} **constante**. Nous allons voir une version du premier principe pour ces transformations.

II/A Enthalpie et premier principe enthalpique

♥ Définition T4.2 : Enthalpie

L'enthalpie \mathcal{H} d'un système s'exprime $\mathcal{H} = U + PV$. C'est une :

◇ énergie en J

◇ grandeur d'état

◇ grandeur extensive

Massique

$$h = \frac{\mathcal{H}}{m}$$

en $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$

Molaire

$$h_m = \frac{\mathcal{H}}{n}$$

en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

♥ Propriété T4.2 : 1^{er} ppe. enthalpique

Pour une transformation **monobare** pour laquelle il y a **équilibre mécanique dans l'état initial et final** ($P_i = P_f = P_{\text{ext}}^{\text{tot}}$), le 1^{er} principe se réécrit :

$$\Delta \mathcal{H} = W_u + Q$$

ou le plus souvent $\Delta \mathcal{H} = Q$

Démonstration T4.2 : 1^{er} ppe. enthalpique

$$\Delta U = W_p + W_u + Q$$

$$W_p = -P_0(V_f - V_i)$$

$$\Rightarrow W_p = -P_f V_f + P_i V_i$$

$$\Leftrightarrow \Delta U = -\Delta(PV) + W_u + Q$$

$$\Leftrightarrow \Delta \mathcal{H} = W_u + Q$$

$$\left. \begin{array}{l} P_{\text{ext}}^{\text{tot}} = P_0 \\ P_i = P_f = P_0 \\ W_p = -\Delta(PV) \end{array} \right\} \text{On combine}$$

Attention T4.1 : Conditions d'application du premier principe enthalpique

L'hypothèse d'équilibre mécanique dans l'état initial et final ($P_i = P_f = P_{\text{ext}}$) est **essentielle** pour que le premier principe prenne cette forme ! Dans le cas de la seringue compressée brutalement par la force \vec{F} , la pression initiale du système n'est pas égale à la pression extérieure, qui tiendrait compte de la force \vec{F} : le premier principe enthalpique ne s'applique donc pas.

Il s'applique en revanche sans problème pour une transformation isobare.

II/B Capacités thermiques

♥ Définition T4.3 : Capacité thermique à P constant

On appelle **capacité thermique à pression constante** d'un système fermé la grandeur :

$$C_P = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_{P,n}$$

extensive

Unité

 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

Massique

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

en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$

Molaire

$$C_{P,m} = \frac{C_P}{n}$$

en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Interprétation T4.1 : Capacité thermique à P constante

Physiquement, il s'agit de l'énergie qu'il faut fournir au système (à pression et quantité de matière constants) pour augmenter sa température de 1 K.

♥ Définition T4.4 : Coefficient adiabatique

Le coefficient adiabatique ou coefficient de LAPLACE d'un fluide est la grandeur

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \Leftrightarrow C_P = \gamma C_V$$

♥ Propriété T4.3 : Rela° de MAYER

Les capacités thermiques d'un gaz parfait sont reliées entre elle par la relation de MAYER, telle que

$$C_P = C_V + nR \Leftrightarrow C_P = \frac{D+2}{2}nR$$

Démonstration T4.3 : Rela° MAYER

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{\text{G.P.}} &= u + nRT \Rightarrow \frac{d\mathcal{H}}{dT} = \frac{du}{dT} + nR \\ \Leftrightarrow C_P = C_V + nR &\Leftrightarrow C_P = \frac{D}{2}nR + nR \quad \blacksquare \end{aligned}$$

Remarque T4.1 : Q_{isoP}

En revenant sur le point Important 4.1, dans le cas de la transformation isobare, on avait déjà montré que $C_P = C_V + nR$. En effet, dans ce cas on a

$$\Delta\mathcal{H} = C_P\Delta T = Q \Leftrightarrow Q = (C_V + nR)\Delta T \quad \blacksquare$$

Important T4.2 : Valeurs de C_P^{G.P.} et γ^{G.P.}

Monoatomique

$$C_V = \frac{3}{2}nR \Rightarrow C_P = \frac{5}{2}nR \quad \text{soit} \quad \gamma = \frac{5}{3}$$

Diatomique

$$C_V = \frac{5}{2}nR \Rightarrow C_P = \frac{7}{2}nR \quad \text{soit} \quad \gamma = \frac{7}{5}$$

♥ Propriété T4.4 : C_V^{G.P.} et C_P^{G.P.}

Les capacités thermiques d'un gaz parfait s'expriment en fonction de γ, tel que

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$

Démonstration T4.4 : C_V^{G.P.} et C_P^{G.P.}

$$\begin{aligned} C_P = C_V + nR \quad \text{et} \quad C_P = \gamma C_V \\ \Leftrightarrow C_V(\gamma - 1) = nR \\ \Leftrightarrow \begin{cases} C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \\ C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \end{cases} \quad \blacksquare \end{aligned}$$

♥ Loi T4.1 : Seconde loi de JOULE

Énoncé

L'enthalpie molaire ou massique d'un gaz parfait ou d'une phase condensée ne dépend que de la température :

$$\mathcal{H}_m = \mathcal{H}_m(T) \quad \text{et} \quad h = h(T)$$

Conséquence

Pour $n = \text{cte}$, on a :

$$\begin{aligned} d\mathcal{H} &= C_P dT \\ \Leftrightarrow \Delta\mathcal{H} &= C_P\Delta T \quad \blacksquare \end{aligned}$$

Preuve T4.1 : Seconde loi de JOULE

Phase condensée

$$\begin{aligned} \Delta\mathcal{H} = Q \quad \text{et} \quad \Delta u = \underbrace{w_p}_0 + Q \\ \Leftrightarrow \Delta\mathcal{H} \approx \Delta u(T) \quad \blacksquare \end{aligned}$$

Gaz parfait

Cf. Dm.T4.3 :

$$\mathcal{H} = u(T) + PV = u(T) + nRT \quad \blacksquare$$

Implication T4.3 : Capacités thermiques phase condensée

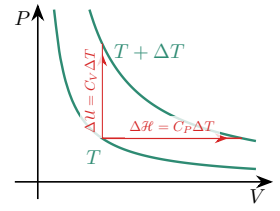
Ainsi, l'enthalpie d'une phase condensée étant similaire à son énergie interne, on a :

$$C_P \approx C_V = C = \text{cte}$$

Important T4.3 : Utilisation des capacités thermiques

Ainsi, la donnée de la capacité thermique d'un corps pur permet de calculer la variation de son énergie interne ou de son enthalpie entre deux états lors d'une transformation thermodynamique :

Isochore : $\Delta U = C_V \Delta T$
Isobare : $\Delta \mathcal{H} = C_P \Delta T$



II/C Changement d'état et calorimétrie

Le fait de **changer l'état** d'un corps s'accompagne d'une **variation d'énergie**. C'est d'ailleurs pourquoi le changement se fait à température constante pour une pression fixée : toute **l'énergie échangée** est utilisée pour la **réorganisation de phase** du corps pur.

♥ Définition T4.5 : Enthalpie de changement d'état

Soit A et B deux phases d'un corps pur. Pour une transformation isotherme à la température T (et donc isobare à $P = P_{\text{diphase}}(T)$), l'enthalpie massique de changement d'état est

$$\Delta h_{A \rightarrow B}(T) = h_B(T) - h_A(T) = \ell_{A \rightarrow B}$$

que l'on appelle également **chaleur latente** massique de transition de phase. On a alors :

- ◇ **Fusion :** $\Delta h_{\text{fus}} = h_\ell - h_s > 0$
- ◇ **Vaporisation :** $\Delta h_{\text{vap}} = h_g - h_\ell > 0$
- ◇ **Sublimation :** $\Delta h_{\text{sub}} = h_g - h_s > 0$
- ◇ **Solidification :** $\Delta h_{\text{sol}} = -\Delta h_{\text{fus}} < 0$
- ◇ **Liquéfaction :** $\Delta h_{\text{liq}} = -\Delta h_{\text{vap}} < 0$
- ◇ **Condensation :** $\Delta h_{\text{cond}} = -\Delta h_{\text{sub}} < 0$

Important T4.4 : Endo. vs exothermique

- ◇ **Endothermique :** transition captant de l'énergie avec augmentation du désordre ;
- ◇ **Exothermique :** transition libérant de l'énergie avec augmentation de l'ordre.

Ordre de grandeur T4.1 : $\Delta \mathcal{H}$ change^t d'état

$\Delta h_{\text{fus}}^{\text{eau}}$	$\Delta h_{\text{vap}}^{\text{eau}}$	$\Delta h_{10\text{K}}^{\text{eau}}$
$330 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$2,26 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$41,8 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

Il faut donc **bien plus d'énergie** pour **changer de phase** que pour **chauffer** une phase.

♥ Interprétation T4.2 : $\Delta \mathcal{H}$ change^t d'état

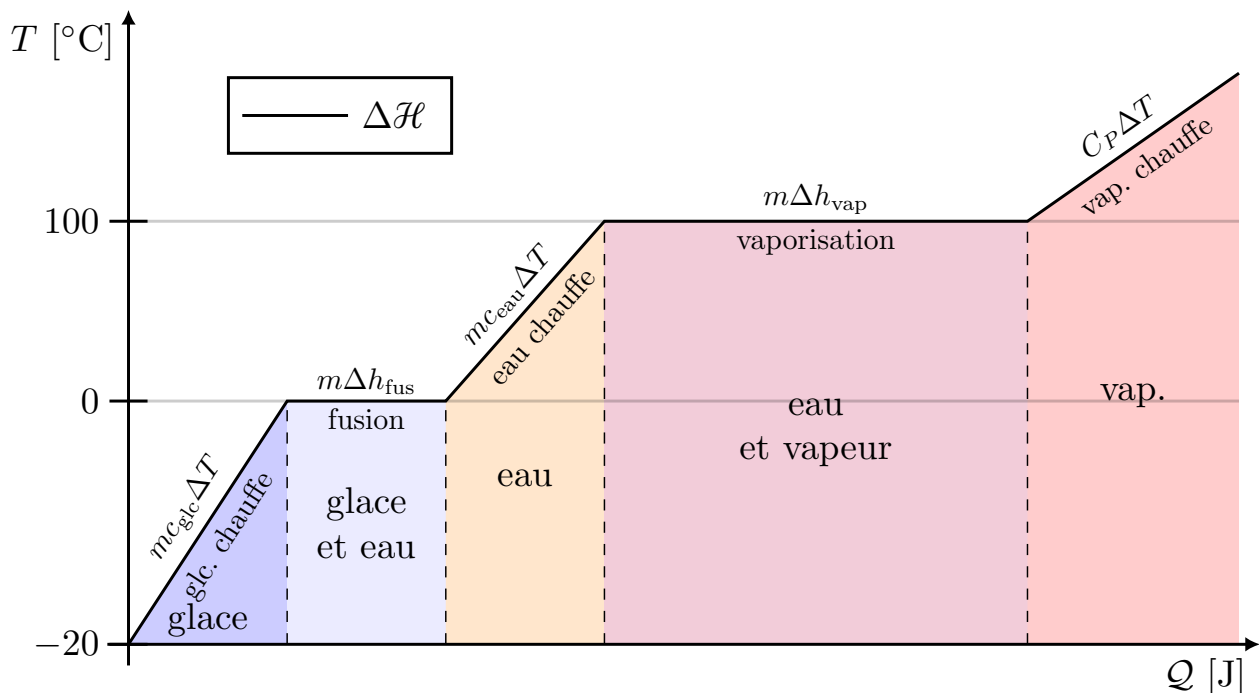


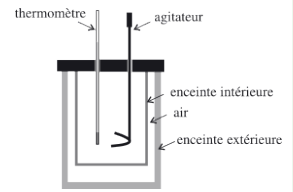
FIGURE T4.1 – Énergie massique apportée à un glaçon

Définition T4.6 : Calorimètre

Un calorimètre est un récipient composé en général d'une paroi extérieure et d'une cuve intérieure, fermé par un couvercle percé de petites ouvertures permettant d'introduire des appareils mécaniques.

- ◇ Sur une courte durée, on **néglige les échanges thermiques avec l'extérieur** ;
- ◇ Des ouvertures assurent une **transformation monobare** ;
- ◇ On exprime parfois la capacité du calorimètre par sa **valeur en eau** m_0 (ou μ) :

$$C_{\text{calo}} = m_0 c_{\text{eau,liq}}$$



♥ Outils T4.1 : Détermination état final diphasé

- 1 **Hypothèse** : soit le système est monophasé, soit diphasé.
 - ◇ Si **monophasé** : on cherche T_f en prenant en compte l'éventuel changement de phase.
 - ◇ Si **diphasé** : on exprime la masse ayant changé d'état (à tester entre phase A et phase B), sachant que l'équilibre n'est possible qu'à la **température de changement d'état**.
- 2 **Calcul** : on utilise l'additivité de l'enthalpie, $\Delta\mathcal{H}_{\text{tot}} = \Delta\mathcal{H}_A + \Delta\mathcal{H}_B$, et l'isolation du calorimètre, $\Delta\mathcal{H}_{\text{tot}} = Q = 0$, en prenant en compte le changement de température et le changement de phase.
- 3 **Vérification** : on vérifie que le résultat soit cohérent. S'il ne l'est pas (par exemple, eau gazeuse à 300 K et 1 bar impossible), on change l'hypothèse de base et on recommence.

♥ Application T4.5 : Calorimétrie simple

Dans un calorimètre de température $T_1 = 298$ K, parfaitement isolé de masse en eau $m_0 = 24$ g, on place $m_1 = 150$ g d'eau à T_1 . On ajoute $m_2 = 100$ g de cuivre à $T_2 = 353$ K, avec $c_{\text{Cu}} = 385$ J·K⁻¹·kg⁻¹. On cherche la température d'équilibre T_f .

- 1 Exprimer $\Delta\mathcal{H}_{\text{eau}}$, $\Delta\mathcal{H}_{\text{Cu}}$ et $\Delta\mathcal{H}_{\text{calo}}$ en fonction des m_i , c_i et T_i .
- 2 Justifier que $\Delta\mathcal{H}_{\text{tot}} = 0$ et en déduire T_f .

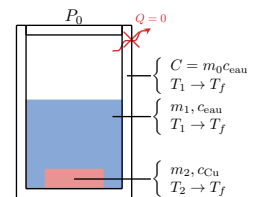


FIGURE T4.2

- 1 $\Delta\mathcal{H}_{\text{eau}} = m_1 c_{\text{eau}}(T_f - T_1)$ et $\Delta\mathcal{H}_{\text{Cu}} = m_2 c_{\text{Cu}}(T_f - T_2)$ et $\Delta\mathcal{H}_{\text{calo}} = m_0 c_{\text{eau}}(T_f - T_1)$
- 2 Calorimètre isolé donc $Q = 0$, et pas de variation de volume donc $\mathcal{W}_p = 0$ et pas d'autres travaux donc $\mathcal{W}_u = 0$:

$$\Delta\mathcal{H}_{\text{tot}} = 0$$

$$\Leftrightarrow (m_1 + m_0)c_{\text{eau}}(T_f - T_1) + m_2 c_{\text{Cu}}(T_f - T_2) = 0$$

$$\Leftrightarrow T_f ((m_1 + m_0)c_{\text{eau}} + m_2 c_{\text{Cu}}) = T_1 (m_1 + m_0) c_{\text{eau}} + T_2 m_2 c_{\text{Cu}}$$

$$\Leftrightarrow T_f = \frac{(m_1 + m_0) c_{\text{eau}} T_1 + m_2 c_{\text{Cu}} T_2}{(m_1 + m_0) c_{\text{eau}} + m_2 c_{\text{Cu}}}$$

A.N. : $T_f = 301$ K

♥ Application T4.6 : Calorimétrie avec changement d'état

On place $m_0 = 40$ g de glaçons à $T_0 = 0^\circ\text{C}$ dans $m_1 = 300$ g d'eau à $T_1 = 20^\circ\text{C}$ à l'intérieur d'un calorimètre de capacité $C = 150$ J·K⁻¹. Déterminer la température d'équilibre T_f sachant que $\Delta h_{\text{fus}} = 330$ kJ·kg⁻¹.

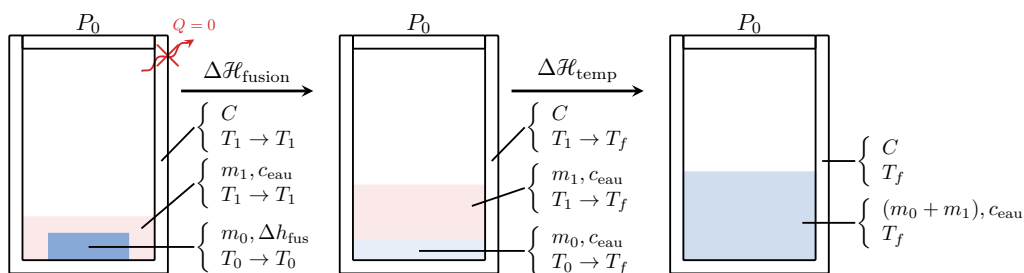


FIGURE T4.3 – Schéma de la transformation pour fonte complète.

IsoP, isolé, additif :

$$\begin{aligned}\Delta\mathcal{H} = \mathcal{Q} = 0 &= \Delta\mathcal{H}_{\text{calo}} + \Delta\mathcal{H}_{\text{eau}} + \Delta\mathcal{H}_{\text{glace}} \\ \Leftrightarrow 0 &= (C + m_1c_{\text{eau}})(T_f - T_1) + m_0\Delta h_{\text{fus}} + m_0c_{\text{eau}}(T_f - T_0) \\ \Leftrightarrow T_f &= \frac{(C + m_1c_{\text{eau}})T_1 + m_0c_{\text{eau}}T_0 - m_0\Delta h_{\text{fus}}}{C + m_1c_{\text{eau}} + m_0c_{\text{eau}}}\end{aligned}$$

A.N. : $T_f = 9,5^\circ\text{C}$ **hypothèse vérifiée**