## Chapitre 20

# Premier principe, bilan d'énergie

#### **Bibliographie**

△Cap Prépa Physique MPSI–PCSI–PTSI, Pérez, 2013 → Chapitre 16

D... what is the First Law of Thermodynamics?

Dr Who (saison 1, épisode 30, 1966)

La consommation d'énergie est un enjeu majeur de la R&D aujourd'hui. Cependant l'énergie est bien plus q'une donnée financière ou écologique. En physique l'étude de l'énergie constitue un formalisme à part entière pour étudier de nombreux systèmes, en particulier les systèmes thermodynamiques. Ce chapitre s'inscrit dans la suite de l'introduction à la thermodynamique que nous avons traité précédemment et va nous permettre de développer des outils afin d'étudier les variations d'énergie d'un système mais aussi de déterminer comment cette énergie est transférée. Tout ce que nous allons faire dans la suite repose sur un principe que vous connaissez et que vous avez déjà appliqué dans des cas particuliers : la conservation de l'énergie. Ici nous allons généraliser ce principe.

## I Le premier principe de la thermodynamique

## 1.1 Conservation de l'énergie

## △ Conservation de l'énergie

L'énergie  $\mathcal E$  d'un système est une grandeur extensive conservative. Le bilan d'énergie s'écrit sous la forme générale

$$\Delta \mathcal{E} = (\mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i) = \mathcal{E}_{ech} .$$

Si l'énergie d'un système varie, ce ne peut être que par échange avec l'extérieur.

Remarque: L'énergie ne peut qu'être transférée, on ne peut la créer ou la détruire spontanément.

#### **▶** Frottement solide

Un solide lancé sur une table ralentit jusqu'à s'arrêter. Son énergie cinétique est transférée sous forme de chaleur à la table. C'est ce qui se passe quand on se frotte les mains.

## 🗷 Énergie totale d'un système

L'énergie totale d'un système est définie par  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_p + U$  avec

- l'énergie cinétique macroscopique  $\mathcal{E}_c$ , qui dépend du référentiel d'étude, et l'énergie potentielle macroscopique  $\mathcal{E}_p$ ;

l'énergie interne du système  $U = \sum_{i} (e_{c,i} + e_{p,i})$ , somme de l'énergie cinétique microscopique et de l'énergie potentielle interne.

## 

Un système est dit isolé si il n'échange pas d'énergie avec l'extérieur, i.e. son énergie reste constante  $\Delta \mathcal{E} = 0$ .

#### 1.2 Enoncé du premier principe

Nous avons vu précédemment la notion de travail et de chaleur, nous avons implicitement postulé que ces deux transferts étaient équivalents bien que ce ne soit pas évident de prime abord. Ainsi l'énergie échangée par un système extérieur ne peut se faire que sous forme de travail ou de chaleur.

#### Expérience de Joule

Cette expérience illustre l'équivalence entre travail et chaleur.

#### △ Premier principe de la thermodynamique

A tout système thermodynamique on peut associer une fonction d'état U(T,V) appelée énergie interne, grandeur conservative et extensive s'exprimant en J. Ainsi l'énergie totale d'un système est une fonction d'état extensive et conservative  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_p + U$ .

#### 

Une fonction d'état est une grandeur dont la valeur en dépend que de l'état du système, elle est indépendante de la façon dont cet état a été atteint.

#### △ Postulat de la thermodynamique

Les échanges d'énergie se font uniquement sous forme de travail et de chaleur.

## 🗷 Bilan d'énergie

Le bilan d'énergie totale d'un système lors d'une transformation s'écrit

$$\Delta U + \Delta \mathcal{E}_c + \Delta \mathcal{E}_p = W + Q ;$$

où W et Q sont respectivement le travail et le transfert thermique reçus par le système au cours de la transformation

Remarque : Pour une transformation élémentaire le bilan s'écrit  $dU + d\mathcal{E}_c + d\mathcal{E}_p = \delta W + \delta Q$ . On retrouve la notation du travail élémentaire introduite en mécanique, les trois termes du membre de gauche sont indépendant du chemin suivi tandis que les deux termes du membre de droite dépendent du chemin suivi.

#### △ Bilan d'énergie « simplifié »

Dans les cas où nous pourrons négliger l'énergie mécanique macroscopique devant l'énergie interne le bilan d'énergie découlant du premier principe de la thermodynamique prend la forme

$$\Delta U = (U_f - U_i) = W + Q .$$

Remarque: Ceci est vrai dans la plupart des situations lorsque l'on considère des gaz.

Remarque: Pour une transformation infinitésimale ce bilan s'écrit  $dU = \delta W + \delta Q$ .

#### 1.3 Système vérifiant la première loi de Joule

L'énergie interne d'un système vérifiant la première loi de Joule, par exemple un gaz parfait, ne dépend que de la teméprature U(T). On définit pour de tels systèmes la capacité thermique à volume constant  $C_v(T) = \left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}\right)_V$ . Cette dernière relation peut se réécrire  $\mathrm{d}U = C_v(T)\mathrm{d}T$ , expression de la variation d'énergie interne pour une transformation infinitésimale.

## 🗷 Variation d'énergie interne d'un système vérifiant la première loi de Joule

La variation d'énergie interne d'un système vérifiant la première loi de Joule, lors une transformation quelconque, s'écrit

$$\Delta U = \int_{Ei}^{Ef} C_v(T) dT .$$

Si la capacité thermique à volume constant du système est indépendante de la température (par exemple un gaz parfait) alors  $\Delta U = C_v \Delta T$ .



TD21 - App1

#### Fiche méthode : Calcul d'un transfert thermique

Le travail des forces de pression ainsi que la variation d'énergie interne ont des expression connues (dans le cas du gaz parfait ou d'une phase incompressible et indilatable). Ainsi on peut déterminer la chaleur à l'aide du bilan d'énergie  $Q = \Delta U - W$ .

Transformation	Variation d'énergie interne	Travail des forces de pression	Transfert thermique
Transformation isotherme d'un gaz parfait	$\Delta U = 0$	$W = -nRT_0 \ln \frac{V_2}{V_1}$	$Q = -W = nRT_0 \ln \frac{V_2}{V_1}$
Transformation isochore d'un gaz parfait	$\Delta U = C_v(T_2 - T_1)$	W = 0	$Q = \Delta U = C_v(T_2 - T_2)$
Transformation monobare d'un gaz parfait	$\Delta U = C_v(T_2 - T_1)$	$W = -p_0(V_2 - V_1)$	$Q = \Delta U - W = (C_v - nR)(T_2 - T_1)$



TD21 - App10

## 1.4 Détente de Joule et Gay-Lussac (Complément)

 $\ensuremath{\mathtt{T}^{*}}$  Louis Joseph Gay–Lussac (1778–1850) : chimiste français

Considérons un gaz initialement contenu dans la moitié gauche d'une enceinte. La seconde partie ayant été vidée par l'intermédiaire d'une pompe. Les parois de l'enceinte sont rigides et thermiquement isolées pour éviter les échanges thermiques avec l'extérieur. Dans un second temps on permet la communication entre les deux compartiments, instinctivement on peut dire que le gaz de gauche va s'engouffrer pour occuper tout l'espace et équilibrer la pression à gauche et à droite. Nous allons tenter d'établir le lien entre la température initiale et finale du gaz.

$$\Delta U + \Delta \mathcal{E}_c = W + Q \ .$$

Le système que nous allons étudier est délimité par les parois de l'enceinte, l'étude se fait dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen. Bien qu'initialement la température et la pression ne soient pas uniformes, on peut tout de même utiliser le premier principe et écrire un bilan d'énergie : on ne pourra cependant pas établir une expression simple de l'énergie interne à chaque instant.

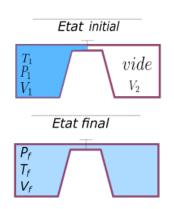
## <u>Hypothèses</u>:

- Le gaz est macroscopiquement immobile  $\Delta \mathcal{E}_c = 0$ .
- Les parois sont calorifugées donc Q = 0 lors de la transformation.
- Le système est de volume constant car délimité par les parois indéformables de l'enceinte W=0.

Ainsi le bilan d'énergie s'écrit  $\Delta U = W + Q = 0$ , l'énergie interne du système reste constante durant la détente. Initialement le système peut être décomposé en deux sous-parties : le gaz d'énergie interne  $U_1$  et le vide d'énergie interne nulle.

#### △ Détente de Joule et Gay-Lussac

Lorsqu'un gaz subit une détente de Joule et Gay-Lussac, son énergie interne se conserve. Si le système vérifie la première loi de Joule (un gaz parfait par exemple) alors sa température est inchangée.



Remarque: La détente de Joule et Gay-Lussac constitue un test caractéristique du gaz parfait.

Remarque: Lors d'une détente le volume augmente, i.e. on éloigne les particules les unes des autres. On assiste en générale à une diminution de température lors d'une telle détente, cela signifie qu'une partie de l'énergie d'agitation thermique est « consommée » afin d'éloigner les particules les unes des autres. Dans quel cas faut-il fournir de l'énergie pour éloigner des particules? Lorsque l'interaction est attractive.

## Enthalpie d'un système

## Définition et cas particuliers

Nous venons de voir que le transfert thermique peut s'identifier à la variation d'énergie interne lors d'une transformation isochore. Cependant ce genre de transformation n'est pas le plus courant dans les conditions que nous rencontrons quotidiennement. Les transformations quotidiennes seront souvent isobares et surtout monobares.

#### Enthalpie

L'enthalpie d'un système est définie par H(T,p) = U(T,V) + pV, avec U(T,V) l'énergie interne du système, p sa pression uniforme et V son volume. L'enthalpie est une fonction d'état extensive et conservative qui a la dimension d'une énergie.

Remarque : étymologie grecque en- « apporter » et -thalpein « chaleur ».

#### 

On dit qu'un système obéit à la seconde loi de Joule si son enthalpie dépend uniquement de la température.

- L'enthalpie d'un gaz parfait s'écrit H(T,p) = U(T) + pV = U(T) + nRT = H(T).
- L'enthalpie d'une phase condensé s'écrit  $H(T,p)=U+pV\approx U(T)$  car le volume d'une phase condensée est très faible.
- Le gaz parfait et la phase incompressible/indilatable vérifient la seconde loi de Joule.

Dans la suite nous étudierons des problèmes pour lesquels il est intéressant de manipuler l'énergie interne molaire ou l'enthalpie molaire. Les grandeurs molaires sont indépendantes de la quantité de matière présente dans un système (de même que la vitesse de réaction en cinétique), c'est ce qui les rendent si utiles.

- Pour un gaz parfait  $H_m(T) = \frac{H(T)}{n} = U_m(T) + RT$ ; Pour une phase incompressible et indilatable  $H_m(T) = U_m(T)$ .

## Capacité thermique à pression constante

## △ Capacité thermique à pression constante

La capacité thermique à pression constante d'un système obéissant à la second loi de Joule est définie par  $C_p(T) = \left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T}\right)$ .

- La capacité thermique à pression constante est une grandeur extensive s'exprimant en J/K.
- Cette relation est valable tant que la phase considérée ne subit pas de transition de phase.

Le bilan élémentaire d'enthalpie prend la forme  $dH = C_p(T)dT$ .

## △ Variation d'enthalpie d'un système vérifiant la seconde loi de Joule

La variation d'enthalpie d'un système vérifiant la seconde loi de Joule, lors une transformation quelconque, s'écrit

$$\Delta H = \int_{T_{-}}^{Ef} C_{p}(T) dT.$$

Si la capacité thermique à pression constante du système est indépendante de la température (par exemple un gaz parfait) alors  $\Delta H = C_p \Delta T$ .

#### Cas du gaz parfait

D'après l'expression de l'enthalpie du gaz parfait, on peut écrire

$$C_p = \left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T}\right)_n = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} + \frac{\mathrm{d}(pV)}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} + nR\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}T} = C_v + nR.$$

#### Relation de Mayer

Les capacités thermiques à pression et volume constant du gaz parfait sont reliées par  $C_p - C_v = nR$ .

T\* Julius Robert von Mayer (1814–1878) : physicien et chimiste allemand.

## △ Coefficient adiabatique

On appelle coefficient adiabatique d'un fluide homogène la quantité  $\gamma = \frac{C_p}{C_p}$ , grandeur sans dimension strictement plus grande que 1.

Ce coefficient et la relation de Mayer permettent d'exprimer les capacités thermiques d'un gaz parfait sous la forme

$$C_v = \frac{nR}{\gamma - 1} \; ; \; C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \; .$$

L'expression de l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique nous permet de calculer le coefficient adiabatique

$$C_v = \left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}\right)_V = \frac{3}{2}nR = \frac{nR}{\gamma - 1} \Longrightarrow \gamma = \frac{5}{3} \ .$$

Gaz parfait	Monoatomique	Diatomique
$C_v$	$\frac{3}{2}nR$	$\frac{5}{2}nR$
$C_p$	$\frac{5}{2}nR$	$\frac{7}{2}nR$
γ	$\frac{5}{3}$	$\frac{7}{5}$

## 2.2.2 Cas d'une phase incompressible et indilatable

#### 🛆 Capacité thermique d'une phase condensé

Les capacités thermique à pression et volume constant d'une phase incompressible et indilatable peu compressible et peu dilatable sont égale  $\mathrm{d}H(T) = C_p(T)\mathrm{d}T \approx \mathrm{d}U(T) = C_v(T)\mathrm{d}T \Rightarrow C_p(T) = C_v(T) \; .$ 



TD21 - App8

#### 🙇 Capacité thermique massique de l'eau

A température ambiante la capacité thermique massique de l'eau vaut  $c \approx 4.18 \,\mathrm{kJ \, K}^{-1} \,\mathrm{kg}^{-1}$ .

#### 2.3 Bilan d'enthalpie pour une transformation monobare

Considérons un système subissant une transformation monobare : la pression extérieure est constante égale à  $p_0$ . Supposons l'équilibre mécanique réalisé à l'état initial et final, alors  $p_1 = p_2 = p_0$ . Le travail mécanique reçu par le système s'écrit

$$W_{1\to 2} = -\int_{(1)}^{(2)} p_0 \mathrm{d}V = -p_0(V_2 - V_1) = -p_0 V_2 + p_0 V_1 = -p_2 V_2 + p_1 V_1 \ .$$

Écrivons le bilan d'énergie associé à ce système

$$\Delta U = W_{1 \to 2} + Q_{1 \to 2} \iff U_2 - U_1 = -p_2 V_2 - p_1 V_1 + Q_{1 \to 2} \iff (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) = \Delta H = Q_{1 \to 2} .$$

## \land Bilan d'enthalpie pour une transformation monobare

Lors d'une transformation monobare avec équilibre mécanique initial et final avec l'extérieur, le transfert thermique peut s'identifier à la variation d'enthalpie  $\Delta H = Q \; .$ 

Remarque importante: De nombreuses transformations physiques peuvent s'effectuer dans ces conditions, c'est le cas des changements d'états par modification de température dans la vie de tous les jours.

## III Retour sur les transitions de phase

## 3.1 Enthalpie de transition de phase

Une transition de phase comme on peut le réaliser en TP (ou en cuisinant) est une transformation monobare. Ainsi la grandeur thermodynamique la plus pertinente pour étudier cette transformation semble être l'enthalpie.

### △ Enthalpie massique de transition de phase

L'enthalpie massique  $l_{\alpha \to \beta}(T_0)$  de la transition de phase  $\alpha \to \beta$  d'un corps pur à la température  $T_0$  est définie par

$$l_{\alpha \to \beta}(T_0) = h_{\beta}(T_0) - h_{\alpha}(T_0) ;$$

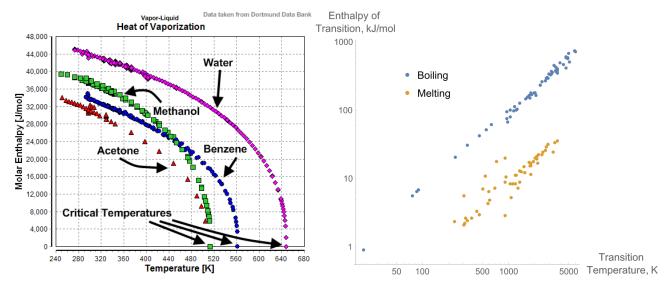
où  $h_{\alpha}(T_0)$  est l'enthalpie massique du corps pur dans la phase  $\alpha$  et  $h_{\beta}(T_0)$  l'enthalpie massique du corps pur dans la phase  $\beta$  à la température  $T_0$ . L'enthalpie massique de transition de phase s'exprime en J.kg<sup>-1</sup>. Elle correspond à l'énergie thermique qu'il faut fournir (algébriquement) à un kilogramme de ce corps pour le faire passer de la phase  $\alpha$  à la phase  $\beta$  à le température  $T_0$  constante sous la pression constante  $P_{\alpha,\beta}(T_0)$  d'équilibre des deux phases.

Remarque: On parle parfois de chaleur latente massique (de transition de phase).

Remarque: L'enthalpie massique de deux transitions de phases inverses sont opposées  $l_{\alpha \to \beta}(T_0) = -l_{\beta \to \alpha}(T_0)$ . Remarque: L'enthalpie massique de transition de phase dépend de la température.

Une transition de phase nécessitant un apport d'énergie (**endothermique**) possède une chaleur latente positive. Inversement, une transition de phase libérant de l'énergie (**exothermique**) possède une chaleur latente négative.

En général l'enthalpie de vaporisation est supérieure à l'enthalpie de fusion : il faut plus d'énergie pour éloigner les atomes les uns des autres que pour seulement « casser » la structure cristalline du solide.



## 3.2 Bilan énergétique et transition de phase

Considérons une enceinte calorifugée déformable dans laquelle est placé une masse  $m_1$  d'eau liquide à la température  $T_1$  et  $m_2$  d'eau solide à la température  $T_2$ .

<u>Données</u>:  $c_l = 4,18 \text{kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ ,  $c_s = 2,06 \text{kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ ,  $l_{fus} = 330 \text{kJ.kg}^{-1}$ ,  $T_{fus} = 273 \text{K}$ 

<u>État initial</u>:  $m_1 = 500$ g,  $T_1 = 15,0$ °C,  $m_2 = 150$ g et  $T_2 = -5,00$ °C.



#### Fiche méthode: Hypothèse de travail

Le système va évoluer vers un nouvel état dans lequel la température sera uniforme. Mais quelle sera la composition de l'état final ? Il existe trois possibilité : le système atteint une température finale  $T > T_{fus}$  alors le système est totalement liquide,  $T < T_{fus}$  système totalement solide ou  $T = T_{fus}$  mélange liquide/solide.

<u>Hypothèse</u>: le système est entièrement liquide à l'état final. La variation d'enthalpie de l'eau initialement liquide est uniquement due au refroidissement du liquide jusqu'à la température d'équilibre  $T_f$  et s'écrit

$$\Delta H_1 = m_1 c_l (T_f - T_1) \ .$$

Tandis que la variation d'enthalpie de l'eau initialement solide est due à l'échauffement du solide jusqu'à  $T_{fus}$ , puis la fusion du solide, enfin l'échauffement du liquide issu de la fusion du solide jusqu'à la température  $T_f$  et s'écrit

$$\Delta H_2 = m_2 c_s (T_{fus} - T_2) + m_2 l_{fus} + m_2 c_l (T_f - T_{fus}) .$$

Le système subit une transformation adiabatique monobare avec équilibre mécanique initial et final. De plus, l'enthalpie étant une grandeur extensive, la variation d'enthalpie du système s'écrit

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = Q = 0 .$$

Isoler  $T_f$  dans la relation précédente conduit à l'expression de la température finale suivante

$$T_f = \frac{m_1 c_l T_1 + m_2 c_s T_2 - m_2 l_{fus} + m_2 (c_l - c_s) T_{fus}}{(m_1 + m_2) c_l} \approx 266 \text{K}.$$

On aboutit à une contradiction  $T_f < T_{fus}$ . Notre hypothèse de départ est donc fausse.



#### Solidification du système?

Par le même raisonnement que précédemment, montrer que le système ne peut pas être totalement solide. On trouve  $T_f \simeq 408\,\mathrm{K} > T_{fus}$ , l'hypothèse est donc fausse.

Hypothèse : l'état final du système est composé à la fois de solide et de liquide. Ici il faut également choisir si c'est de la glace qui est devenue liquide ou de l'eau liquide qui s'est solidifiée. Appelons x la masse de la glace qui est devenue liquide. La variation d'enthalpie due au refroidissement de l'eau liquide est  $\Delta H_1 = m_1 c_l (T_f - T_1) \ .$ 

La variation d'enthalpie de la glace due à l'échauffement du solide puis la fusion partielle de ce dernier s'écrit

$$\Delta H_2 = m_2 c_s (T_{fus} - T_2) + x l_{fus} .$$

Nous avons toujours l'égalité  $\Delta H = 0$ , ce qui nous permet d'aboutir à une expression de la masse de glace devenue liquide

$$x = \frac{m_2 c_s T_2 + m_1 c_l T_1 - (m_1 c_l + m_2 c_s) T_{fus}}{l_{fus}} \approx 90, 3g \; .$$

On trouve  $x < m_2$ , il n'y a aucune contradiction, c'est donc la bonne hypothèse.

Conclusion : Dans l'état final le système est composé d'environ 590g d'eau liquide et de 60g de glace.

Remarque : Si l'on trouve une masse fondue x < 0 cela signifie qu'une masse |x| d'eau liquide s'est solidifiée.



### Fiche méthode : Déterminer l'état final d'un système diphasé

- Faire une hypothèse : soit le système est monophasé (totalement liquide ou totalement solide), soit diphasé.
- Si l'hypothèse est que le système est monophasé, chercher à exprimer la température finale.
- Si l'hypothèse est que le système est diphasé, chercher à exprimer la masse ayant changé d'état (seconde hypothèse c'est la phase 1 ou la phase 2 qui a changé d'état), sachant que l'équilibre n'est possible que si le système est à la température de changement d'état.
- On utilise l'extensivité de l'enthalpie  $\Delta H = \Delta H_{\alpha} + \Delta H_{\beta}$ . On oubliera pas de prendre en compte la variation d'enthalpie avec la teméprature pour chacune des phases ET l'enthalpie de changement d'état.

## 3.3 Diagramme (p,h)

L'utilisation d'un diagramme (p, h), représentant la pression en fonction de l'enthalpie massique, est courante lors de l'étude des fluides et des transformations des fluides dans les machines thermique. En particuliers lorsque le fluide présente des changements de phases lors du fonctionnement de la machine.

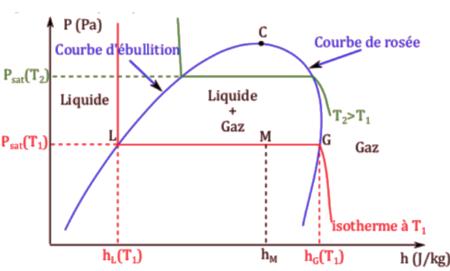
- Les isothermes de la zone d'équilibre liquide/vapeur sont horizontales car la transition se fait à pression et température constante.
- Les isotherme de la zone du liquide sont verticales si le liquide est modélisé par une phase condensée incompressible et indilatable.
- Les isotherme de la zone du gaz sont verticales pour un gaz parfait (d'après la seconde loi de Joule), pour un gaz réel l'enthalpie massique augmente légèrement quand la pression diminue.

On peut directement lire sur un tel diagramme l'enthalpie massique de changement d'état

$$\Delta_{vap}h(T_0) = h_G(T_0) - h_L(T_0) .$$

Dans un tel diagramme la règle des moment est également vérifiée

$$x_G = \frac{LM}{LV} = \frac{h_M - h_L}{h_G - h_L} \; ; \; x_L = \frac{MG}{LV} = \frac{h_G - h_M}{h_G - h_L} \; .$$



## IV Complément expérimental : calorimétrie

#### △ Calorimétrie

La calorimétrie est l'étude des transferts thermiques recus ou cédés par un système.

#### △ Calorimètre

Une calorimètre est une enceinte dans laquelle deux sous-systèmes échangent de l'énergie sous forme de chaleur.

Le premier sous-système est constitué du calorimètre et de son contenu initialement à l'équilibre thermique.

Le second sous-système est constitué d'une corps que l'on place dans le calorimètre.

Expérience 1 : On dispose d'un solide de température initiale  $T_s$  connue et d'un calorimètre remplie d'eau à l'équilibre thermique à une température  $T_e$  connue. On place le solide dans le calorimètre et on observe l'évolution de la température jusqu'à un nouvel état d'équilibre thermique. La variation d'enthalpie de ce système est connu

$$\Delta H = \Delta H_s + \Delta H_e = m_s c_{p,s} (T_f - T_s) + m_e c_{p,e} (T_f - T_e) = 0$$

on peut ainsi mesurer expérimentalement la capacité thermique à pression constante du corps introduit dans le calorimètre

$$c_{p,s} = c_{p,e} \frac{m_e}{m_s} \left( \frac{T_f - T_s}{T_e - T_f} \right) .$$

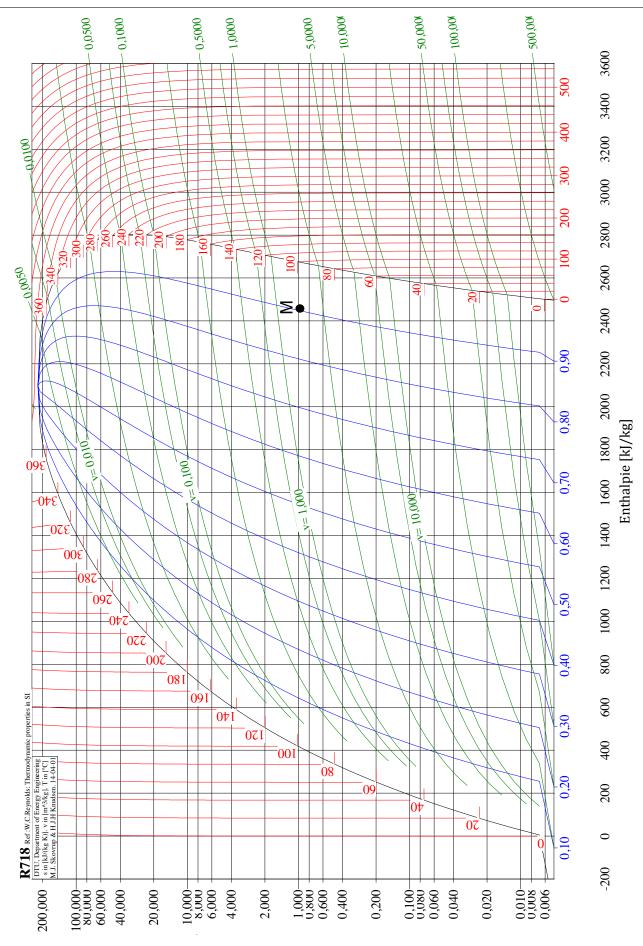
Un problème expérimental ici apparait, le calorimètre étant aussi un objet matériel il va également changer de température et influencer le résultat... En pratique la documentation d'un calorimètre nous indique sa « masse équivalente en eau » notée  $\mu$ : la masse d'eau qui aurait la même capacité thermique que le calorimètre. Ainsi le résultat s'écrit

$$c_{p,s} = c_{p,e} \frac{m_e + \mu}{m_s} \left( \frac{T_f - T_s}{T_e - T_f} \right) .$$

Expérience 2 : On chauffe le contenu du calorimètre grâce à une résistance chauffante R traversé par un courant I. Ainsi l'énergie transférée par effet Joule vaut  $RI^2\tau$  avec  $\tau$  le temps d'alimentation de la résistance. Ici on aura  $\Delta H = (m_l c_l + C_{cal})(T_f - T_i) = Q = RI^2\tau$ . On peut ainsi en déduire la capacité thermique à pression constante du liquide présent dans le calorimètre.

Expérience 3 : Mesure de chaleur latente de changement d'état, voir précédemment.

# Annexe – Chapitre 20 : Diagramme (p,h) de l'eau (ou R718)



En rouge : courbes isothermes.

- En vert : courbes isochores.

- En bleu : courbes isotitres.