

Thermodynamique

TH2 Premier principe de la thermodynamique.

I Transformations d'un système : 2

1.) Définition 2

2.) Classification des transformations 3

II De la mécanique à la thermodynamique 3

1.) Non conservation de l'énergie mécanique 3

2.) Les différents échanges d'énergie 3

II Travail des forces de pression 4

1.) Transformation lente 4

2.) Transformation quelconque 5

3.) Représentation graphique du travail des forces de pression. 6

IV Chaleur échangée (ou transfert thermique) Q 7

1.) Modes de transfert thermique 7

2.) Différents types de transformation 7

V Le premier principe 7

1.) Enoncé 7

2.) Exemple 9

VI L'enthalpie 9

1.) Définition 9

2.) Capacité thermique (ou calorifique) à pression constante 10

VII La calorimétrie expérimentale 11

1.) Principe 11

2.) Méthode des mélanges 11

3.) Méthode électrique 12

VIII Applications aux différentes transformations 13

1.) Cas particuliers 13

2.) Transformations quasistatiques mécaniquement réversibles d'un gaz parfait 13

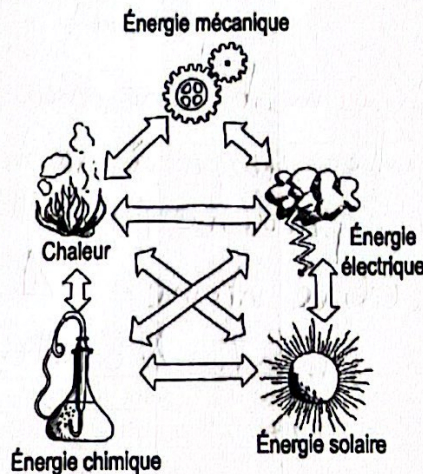
3.) Enthalpie de changement d'état 15

4.) Détente de Joule Gay-Lussac 16

Le premier principe de la thermodynamique fut énoncé pour la première fois en 1841 par le médecin allemand Julius von Mayer et stipule que l'énergie ne peut être créée ni détruite mais seulement transformée.

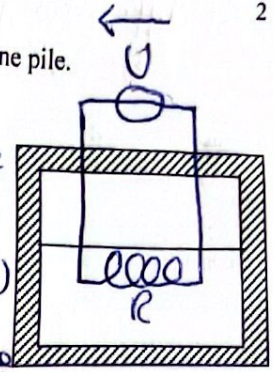


Julius Robert von Mayer
(1814-1878)



parois adiabatiques
(\neq diathermanes)

Exemple : Calorimètre rempli d'eau, chauffée par une résistance chauffante, alimentée par une pile.
Calorimètre : Système calorifugé (= isolé thermiquement).



Système {calorimètre+eau} fermé (pas d'échange de matière avec l'extérieur)
mais pas isolé peut échanger de la chaleur avec l'extérieur

Système {calorimètre+eau+résistance chauffante} fermé (résistance chauffante)
mais pas isolé peut échanger de la puissance électrique (ou du travail électrique) avec la pile

Système {calorimètre+eau+résistance chauffante+pile} fermé
isolé.

I Transformations d'un système :

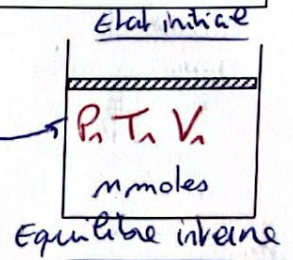
1.) Définition

Une transformation produit la variation d'au moins une des variables d'état. Le système évolue d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final. Au cours de cette évolution, il peut se produire des échanges de matière ou d'énergie avec l'extérieur.

Exemple : Système : {n moles de gaz enfermé dans un récipient muni d'un piston}

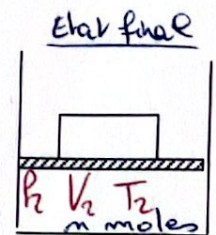
fermé mais pas isolé

P_1 et T_1 sont uniformes (intenses) $\rightarrow f(P_1, V_1, T_1) = 0$ parois diathermanes
Les variables d'état vérifient l'équation d'état.
Elles sont stationnaires tant qu'on ne change rien.



Rq: Cylindre vertical l'équilibre du piston ($f(P, T, V)$)
 $\Rightarrow P_{atm} \neq P_1$ fait intervenir le poids du piston.

Transformation On pose initialement une masse sur le piston \Rightarrow le piston oscille jusqu'à se stabiliser à une nouvelle position d'équilibre (si frottements)



\Rightarrow Nouvel état d'équilibre interne. ΔI n'y a pas forcément équilibre avec l'extérieur ($T_2 \neq T_{ext}$ si on attend pas assez longtemps).
 $f(P_2, V_2, T_2) = 0$

Rq: Pendant la transformation, les variables d'état intensives ne sont pas uniformes, on dit qu'elles ne sont pas définies

2.) Classification des transformations

CHAP 6

Transformation isochore : Transformation qui se fait à volume du système stationnaire. $V = cst$
Transformation isotherme : Transformation à température du système uniforme et stationnaire. $T = cst$
Transformation isobare : Transformation à pression du système uniforme et stationnaire. $P = cst$

Transformation monotherme : La température extérieure est uniforme et stationnaire au cours de la transformation.

Transformation monobare : La pression extérieure est uniforme et stationnaire au cours de la transformation.

Transformation quasistatique : Transformation **très lente**. Chaque état intermédiaire est un état d'équilibre interne, le système n'étant pas en équilibre avec l'extérieur. Les variables d'état restent continues au cours de la transformation.

TQ
supposée
SVT
TMR

(verse desable dans l'expérience précédente)
Transformation mécaniquement réversible : Il y a **équilibre mécanique à tout instant**. $P_{ext} = P$
 équilibre meca @ rapide à obtenir qu'un équilibre thermique.

Transformation cyclique : L'état final est identique à l'état initial.

II De la mécanique à la thermodynamique

1.) Non conservation de l'énergie mécanique

Définition : Energie mécanique : Energie cinétique des constituants du système + Energie potentielle des forces conservatives intérieures et extérieures.

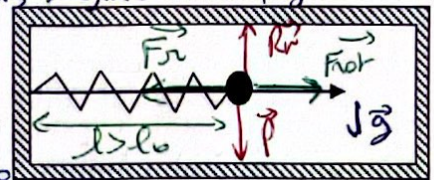
Exemple :

Système : {pendule} Ref Tercetre galiléen

EI on étire le ressort $x_{EI} = l_{EI} - l_0 > 0$ où l_0 est la longueur à vide. On le lâche sans vitesse initiale

$v_{EI} = 0$

pendules rigides calorifugées.



Transformation Oscillations Amorties en présence de frottements. EF. $x_{EF} = 0$ $v_{EF} = 0$

Th de Em $\Delta E_m = W_{fnc}$
 $\vec{P} \text{ et } \vec{R}_w$ ne travaillent pas
 $E_m = E_c + E_p$

$E_p = \frac{1}{2} kx^2$

$E_c = \frac{1}{2} mv^2$

$\Delta E_m = -\frac{1}{2} kx_{EI}^2$

$\Delta E_m = W_{frot} < 0$

\Rightarrow diminution de E_m

EXP on observe une augmentation de T de l'air de l'enceinte $T \uparrow \Rightarrow U \uparrow$ car E_c micro
 (GP $\rightarrow E_{pint} = 0$) GP

Une partie de E_m est transformée en énergie interne pour le système

[masse @ ressort @ air intérieur]

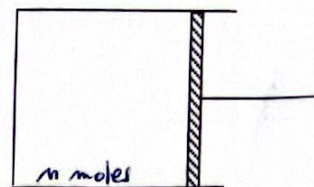
2.) Les différents échanges d'énergie

Travail (noté W, en Joule) : Travail des forces macroscopiques s'exerçant sur la surface délimitant le système, lorsque leur point d'application se déplace. (cf meca)

$W_{M_1 \rightarrow M_2}(\vec{F}) = \int_{M_1}^{M_2} \vec{F} d\vec{l}$
 $\delta W = \vec{F} d\vec{l}$

Transfert thermique ou chaleur (notée Q, en Joule) : énergie échangée qui n'est pas sous forme de travail. Liée aux interactions microscopiques qui modifient l'agitation thermique des molécules.

b) Exemple *fermé/non isolé* *pois calorifugés* *rigides*
 Système : {n moles de gaz enfermé dans un récipient muni d'un piston}



exp 1 : On bloque le piston et on plonge le récipient dans de l'eau chaude $T \nearrow \xrightarrow{Q_P} U \nearrow$

$\Delta E_{c,mano} = 0$ $\Delta E_{p,ext} = 0$. (il faut attendre)

exp 2 On pousse le piston rapidement $V \searrow$ de \hat{m} $\Delta E_{c,mano} = 0$ $\Delta E_{p,ext} = 0$ l'énergie reçue correspond au travail des forces de pression lorsque le piston se déplace.

exp 1 \rightarrow la surface délimitant le syst est fixe \Rightarrow Transfert d'énergie sous forme de chaleur.

II Travail des forces de pression

1.) Transformation lente *pois rigides calorifugés*

Système : {n moles de gaz enfermé dans un récipient muni d'un piston}

Transformation quasistatique et mécaniquement réversible :

Si la transformation est très lente et que $P = P_{ext}$ à tout instant,

$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$ *Syst. fermé pas isolé*

Petit déplacement du piston $d\vec{e} = dx \vec{e}_x$

P, T uniformes (intensives) $\forall t$ car transformation quasistatique

$\vec{F}_{gaz \rightarrow piston} = \int P d\vec{e}_x$ P_{ext} uniforme.

$\vec{F}_{gaz \rightarrow piston} = PS \vec{e}_x$ où S est la surface du piston

$\vec{F}_{piston \rightarrow gaz} = - \vec{F}_{gaz \rightarrow piston}$
 d'après le principe d'interaction.

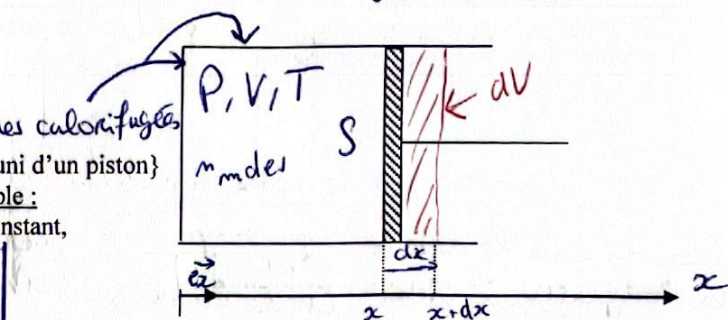
$\Rightarrow \vec{F}_{p \rightarrow g} = - PS \vec{e}_x$

$\delta W_{p \rightarrow g} = \vec{F}_{p \rightarrow g} \cdot d\vec{e}$
 $= - PS \vec{e}_x \cdot dx \vec{e}_x$

$\delta W_{p \rightarrow g} = - PS dx$

Rq. $= - PdV$ où $dV = S dx$

Si $V \nearrow dV > 0$ détente



$\delta W_{p \rightarrow g} < 0$ travail élémentaire perdu par le gaz

Si $V \searrow dV < 0$ $\delta W_{p \rightarrow g} > 0$
 compression travail reçu par le gaz.

$W_{p \rightarrow g} = \int_{EI}^{EF} \delta W_{p \rightarrow g} = - \int_{EI}^{EF} P dV$

pour 1 transformation (mécaniquement réversible) quasistatique

2.) Transformation quelconque non quasi statique

Système : {n moles de gaz enfermé dans un récipient muni d'un piston}

Pour une transformation quelconque, $W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$



Syst [gaz] fermé, mais pas isolé
Subit une détente brutale (VT)

$\left. \begin{array}{l} \underline{EI} \quad P_1 > P_{ext} \\ \underline{EF} \quad P_2 > P_{ext} \end{array} \right\}$ Transformation spontanée

Entre les 2 états, P n'est pas définie (= pas uniforme)

Syst [piston]

$\left. \begin{array}{l} \underline{EI} \text{ bloqué en } x_1 \quad v_1 = 0 \\ \underline{EF} \text{ bloqué en } x_2 \quad v_2 = 0 \end{array} \right\}$

soumis à $\vec{F}_{g \rightarrow p}$ $\vec{F}_{atm \rightarrow p}$ \vec{F}_{frott}

$\left. \begin{array}{l} \vec{F}_{g \rightarrow p} = F_{g \rightarrow p} \vec{e}_z \\ \vec{F}_{atm \rightarrow p} = F_{atm \rightarrow p} \vec{e}_z \\ \vec{F}_{frott} = F_{frott} \vec{e}_z \end{array} \right\} \begin{array}{l} \vec{P} \text{ poids} \\ \vec{R}_n \text{ réaction normale} \end{array} \perp \text{ au déplacement}$
 ne travaille pas.
 en valeur algébrique

⚠ $\vec{F}_{gaz \rightarrow piston}$ ne peut pas être calculée directement comme dans 1) car P pas définie

$\vec{F}_{atm \rightarrow piston} = - \iint P_{ext} dS \vec{e}_z = - P_{ext} S \vec{e}_z$

LFD pour piston dans R galiléen

$m \vec{a} = \Sigma \vec{F}$

$m \vec{a} = \vec{F}_{g \rightarrow p} + \vec{F}_{atm \rightarrow p} + \vec{F}_{frott}$

Rq: Si m est négligeable, et en l'absence de frottements

$F_{g \rightarrow p} + F_{atm \rightarrow p} = 0$

On $F_{p \rightarrow g} = - F_{g \rightarrow p}$ (3^e loi de N)

$\Rightarrow F_{p \rightarrow g} = F_{atm \rightarrow p}$

$\Rightarrow \vec{F}_{p \rightarrow g} = \vec{F}_{atm \rightarrow p} = - P_{ext} S \vec{e}_z$

$d\vec{l} = dx \vec{e}_z$

$\int \delta W = \vec{F}_{p \rightarrow g} \cdot d\vec{l}$ EI EF
 $= - P_{ext} S dx$

$\int_{p \rightarrow g} \delta W = - P_{ext} dV$ $W_{p \rightarrow g} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$
 Si masse piston négligeable et $F_{frott} = 0$

Théorème de l'énergie cinétique

$\Delta E_c = W_{g \rightarrow p} + W_{atm \rightarrow p} + W_{frott}$

$\Delta E_c = 0 = \frac{1}{2} m v_2^2 - \frac{1}{2} m v_1^2$ (piston immobile en EI et EF)

$\Rightarrow W_{g \rightarrow p} + W_{atm \rightarrow p} + W_{frott} = 0$

On suppose $W_{frott} = 0$

$W_{p \rightarrow g} = - W_{g \rightarrow p} = W_{atm \rightarrow p}$ (3^e loi de N)

$= \int \vec{F}_{atm \rightarrow p} \cdot d\vec{l}$

$= - \int P_{ext} S dx$

$\Rightarrow W_{p \rightarrow g} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$

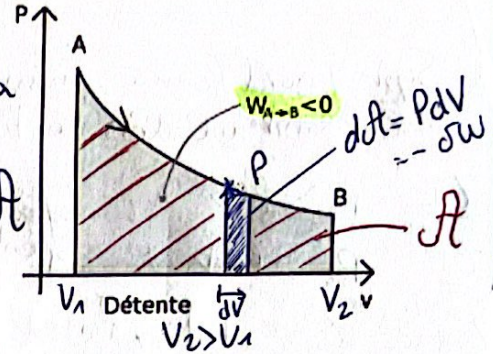
Si $F_{frott} = 0$

3.) Représentation graphique du travail des forces de pression.

Hypothèse : Transformation quasistatique (mécaniquement réversible) pression du système définie et P .

Détente
 $\delta W = -P dV$ (travail des forces de pression, faces de pression, élémentaire)
 $= \delta W_{p \rightarrow g}$

$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV$ aire totale située sous la courbe



$W_{V_1 \rightarrow V_2} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$

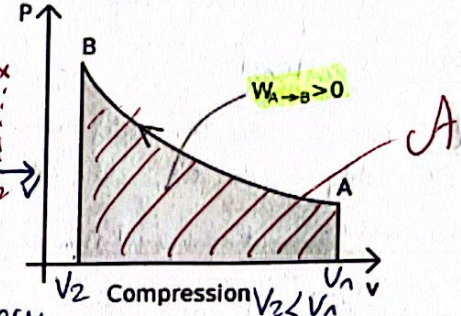
$W_{V_1 \rightarrow V_2} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -A$

P primitive de P/aV .

car $W_{V_1 \rightarrow V_2} < 0$ pour une détente $V_2 > V_1$

$W_{V_1 \rightarrow V_2} = - [p(V_2) - p(V_1)]$

Rq: isobare -
 $W_{V_1 \rightarrow V_2} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$



P est positive \Rightarrow sa primitive p est \rightarrow

$= -P(V_2 - V_1) = -P \Delta V$

$W_{V_1/V_2} < 0$ si $V_2 > V_1$

$A = |W_{V_1 \rightarrow V_2}|$

Compression

idem si $V_2 < V_1$

Rq: $W_{p \rightarrow g} < 0$ tout ce qui est reçu par le gaz est compté > 0

le gaz perd du W lors de la détente

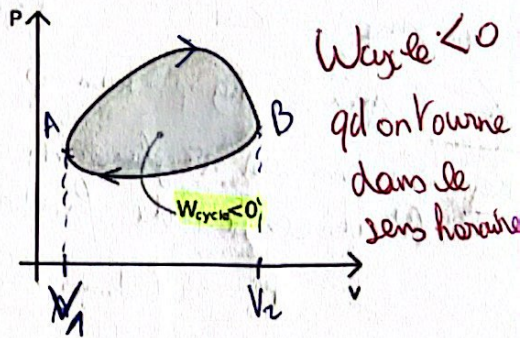
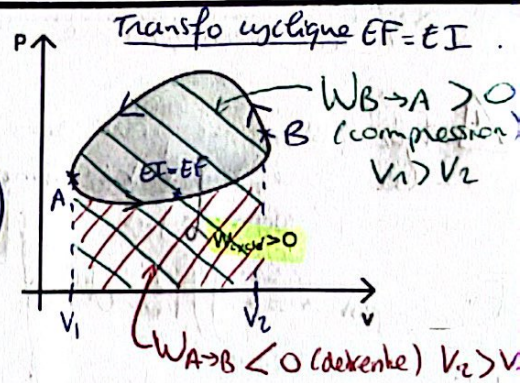
Transfo cyclique

travail des forces de pression échangé par le gaz

$W_{E \rightarrow I} = W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow A} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV - \int_{V_2}^{V_1} P dV$

$|W_{B \rightarrow A}| > |W_{A \rightarrow B}|$

$\Rightarrow |W_{cycle}| = A_{cycle}$ (aire délimitée par le cycle)
 et $W_{cycle} > 0$ quand on tourne dans le sens trigo ($W_{B \rightarrow A} - W_{A \rightarrow B} > 0$)

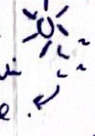



IV Chaleur échangée (ou transfert thermique) Q


1.) Modes de transfert thermique

Trois modes de transfert thermique :

- **Rayonnement** : Un corps chaud émet une onde électromagnétique. Lorsque cette onde arrive sur un corps, il y a agitation microscopique des molécules du corps.
- **Conduction** : L'agitation des molécules se propage par contact (choc des molécules voisines).
- **Convection** : Il y a déplacement global des molécules.

ex: **Rayonnement** : le soleil émet une onde électromagnétique, qui se propage m̄ ds le vide. 

Convection : flux de molécules d'air chaud qui montent au dessus du radiateur, qui retombent lorsqu'elles se refroidissent. 

Conduction : importante dans les métaux quand on chauffe l'extrémité d'une barre métallique. 


2.) Différents types de transformation

Transformation adiabatique : $Q = 0$ Pas d'échange de chaleur avec l'extérieur, si les parois sont calorifugées ou si la transformation est rapide.

Thermostat : Système fermé n'échangeant que de la chaleur, sans que sa température varie. ex: - chauffe aquarium

En pratique :

- La transformation sera **monotherme** si le système n'échange de la chaleur qu'avec un seul thermostat ($T_{ext} = Cte$).
- La transformation sera **isotherme** si elle est quasistatique, et que le système est en équilibre thermique avec un thermostat.

Rq:  isotherme adiabatique.

ex1 syst [eau glace - eau liquide] On peut le chauffer sous Patm $T = 0^\circ C$ tant qu'il reste de la glace

La chaleur apportée sert uniquement à faire le changement d'état (→ % eau liquide)

ex2 On comprime brutalement un gaz dans 1 cylindre calorifugé :

V Le premier principe

1.) Enoncé

1. L'énergie totale $E = U + E_{c,macro} + E_{p,forces\ ext}$ se conserve pour un système isolé;
2. Pour tout système fermé évoluant entre deux états quelconques, en échangeant avec l'extérieur un travail W et une quantité de chaleur Q, $\Delta E = W + Q$ où W et Q sont des grandeurs algébriques.
3. Pour un système fermé, d'énergie cinétique macroscopique constante et d'énergie potentielle extérieure constante, le premier principe s'écrit $\Delta U = W + Q$ où l'énergie interne $U = E_{c,micro} + E_{p,int}$ est une **fonction d'état extensive** et conservative.

4. Pour une transformation infinitésimale :
 Si $dE_{c,macro} = dE_{p,forces\ ext} = 0$ $dE = \delta W + \delta Q$
 $dU = \delta W + \delta Q$

U fonction d'état = fonction des variables d'état

ex: Syst {n moles de gaz quelconque} fermé

$f(p, V, T) = 0 \Rightarrow p = g(V, T)$

$U(p, V, T) = 0 \Rightarrow U = f(V, T)$

Transformation infinitésimale

différentielle totale

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

dU différentielle totale

$$\int_{EI}^{EF} dU = [U]_{EI}^{EF} = U_{EF} - U_{EI} = \Delta U$$

Sa variation ne dépend que de EI et EF, et pas de la transformation subie entre les deux états

δW } quantités infinitésimales
 δQ }
 W/Q } quantités totales échangées au cours de la transfo.

Q et W sont des grandeurs algébriques donc
possibles d'un signe (> 0 reçue par Σ)
 U est étendue donc (< 0 perdue par Σ)
proportionnelle à la quantité de matière
du système. Additive Conservative
se conserve pour un système isolé
(ni transfert de matière ni d'énergie)

$$W=0 \quad Q=0 \Rightarrow \Delta U=0 \Rightarrow U=\text{cte}$$

Rq importante: pour une transfo cyclique

$$E_I = E_F \Rightarrow \Delta U = 0 \quad \text{ou} \quad \Delta U = Q + W = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{Q = -W} \quad Q \text{ et } W \text{ dépendent du}$$

chemin suivi et pas uniquement de

E_I et E_F

Si le système n'est pas macroscopique -
mer au repos, d'énergie potentielle con-
-stante : Version complète $\boxed{\Delta E = Q + W}$

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_{\text{macro}} + \Delta E_{\text{pot}}$$

ex: syst { n moles de gaz } ΔE dépend un-
-iquement de E_I et E_F

2.) Exemple

Un fluide de masse $m = 1 \text{ kg}$, en mouvement de translation, reçoit un travail de 21 J , et fournit une chaleur de 7 cal . Sa vitesse passe de $v_i = 2 \text{ m.s}^{-1}$ à $v_f = 5 \text{ m.s}^{-1}$. Son altitude passe de $z_i = 3 \text{ m}$ à $z_f = 0 \text{ m}$. Déterminer la variation d'énergie interne du fluide.

$\Delta U = 10,675 \text{ J}$
 $1 \text{ cal} = 4,185 \text{ J}$

VI L'enthalpie

1.) Définition

Définition : L'enthalpie d'un système est la fonction d'état $H = U + PV$. Elle est extensive. (proportionnelle à m) (U, V_{ext})
 L'enthalpie massique est la fonction $h = u + Pv$. L'enthalpie molaire est la fonction $H_m = U_m + PV_m$.

$h = \frac{H}{m}$ J/kg	$H_m = \frac{H}{n}$ J/mol	$h = \frac{U}{m} + P \frac{V}{m}$ J/kg	$H_m = \frac{H}{n} = \frac{U}{n} + P \frac{V}{n} = U_m + PV_m$
---------------------------	------------------------------	---	--

*u énergie interne massique
v volume massique de m*

Propriété : Premier principe réinterprété = Application du premier principe.
 Au cours d'une transformation monobare ($P_{ext} = Cte$) entre deux états d'équilibre mécanique, la chaleur échangée par le système fermé est égale à la variation d'enthalpie du système : $Q_p = \Delta H$
 Pour une transformation isobare (quasistatique) ($P = Cte$) : $\delta Q_p = dH$ ou $Q_p = \Delta H$

Remarque : S'il existe un travail autre que les forces de pression, $\Delta H = Q_p + W_{autre}$.
Démonstration : Système {n moles de gaz}
 Etat initial : forme $P_1 V_1 T_1$
 Transformation monobare : Etat final : $P_{ext} = Cte$ $P_2 V_2 T_2$

ET et EF, équilibres mécanique
 Système mano au repos, d'
 $E_{p,ext}$ constante // hypothèse par défaut
 1^{er} principe $\Delta U = W + Q$
 $W = W_{autre} + W_{pression}$
 où $W_{pression} = - \int P_{ext} dV$ pour une transformation quelconque monobare donc :

$W_{pression} = - P_{ext} \int_{ET}^{EF} dV = - P_{ext} (V_2 - V_1)$
 ① $\Rightarrow \Delta U = W_{autre} + Q - P_{ext} (V_2 - V_1)$
 $\Rightarrow \Delta U + P_{ext} (V_2 - V_1) = W_{autre} + Q$

$\Rightarrow U_2 - U_1 + P_{ext} V_2 - P_{ext} V_1 = W_{autre} + Q$
 $\Rightarrow (U_2 + P_{ext} V_2) - (U_1 + P_{ext} V_1) = W_{autre} + Q$
 $\Rightarrow (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) = W_{autre} + Q$
 $\Rightarrow H_2 - H_1 = W_{autre} + Q$
 $\Rightarrow \Delta H = W_{autre} + Q_{p,ext}$ transformation monobare ou isobare.
Rq : Une transformation isobare ($P=Cte$) est forcément quasistatique (de m pour une transformation isotherme)

Travail des forces de pression $\delta W = -P dV$
 1^{er} principe sous forme infinitésimale, pour 1 système mano au repos d' $E_{p,ext}$ cste
 $dU = \delta W_{isobare} + \delta Q$ où $\delta W = \delta W_{autre} + \delta W_{pression}$
 $\Rightarrow dH = \delta W_{autre} + \delta Q_p$ ou $\Delta H = W_{autre} + Q_p$

Rq: indéf que pour la capacité thermique à volume cst.

2.) Capacité thermique (ou calorifique) à pression constante

a) Définition Pour un gaz quelconque, $C_p = \frac{\partial H}{\partial T}_p$

Pour un système homogène, on lui associe les grandeurs intensives :

Capacité calorifique molaire à pression constante $C_{pm} = \frac{C_p}{n}$ $J.K^{-1}.mol^{-1}$ extensive

Capacité calorifique massique à pression constante $c_p = \frac{C_p}{m}$ $J.K^{-1}.kg^{-1}$ extensive

Syst: gaz quelconque fermé

① $f(P, V, T) = 0$ equation d'état.

H fonction d'état $H(P, V, T)$

② $\Rightarrow V = k(P, T) \Rightarrow H(P, T)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

$$C_{pm} = \frac{C_p}{n} = \frac{m c_p}{n} = M c_p$$

b) Gaz parfait $H=f(T)$ $C_p = \frac{dH}{dT}$ Relation de Mayer $C_p - C_v = nR$

Coefficient de Laplace $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ $C_v = \frac{nR}{\gamma-1}$ $C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}$

démo enthalpie $H=U+PV$

equation GP $PV=nRT \Rightarrow H=U+nRT$

GR $U(T) \Rightarrow H(T) \Rightarrow C_p = \frac{\partial H}{\partial T}_p = \frac{dH}{dT}$

$\Rightarrow dH = C_p dT \Rightarrow \Delta H = \int C_p dT$

Si C_p est indep de T $\Rightarrow \Delta H = C_p \Delta T$

considérée

① $\Rightarrow \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR$ (on derive à la température

$\Rightarrow C_p = C_v + nR \Rightarrow C_p - C_v = nR$ Mayer

$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \Rightarrow C_p = \gamma C_v$

② $\Rightarrow \gamma C_v = C_v + nR \Rightarrow C_v(\gamma-1) = nR$

$\Rightarrow C_v = \frac{nR}{\gamma-1}$ avec $dU = C_v dT$

$C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}$ avec $dH = C_p dT$

Gaz parfait monoatomique $U = \frac{3}{2}nRT$ (cf TM)

① $H = U + nRT = \frac{5}{2}nRT$

$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}nR$ $C_p = \frac{dH}{dT} = \frac{5}{2}nR \Rightarrow \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$

Gaz parfait diatomique exemple : H_2 (se comporte comme un gaz parfait monoatomique)

Pour $T < T_{rotation}$ où $T_{rotation} = 60 K$, $U = \frac{3}{2}nRT$ $H = \frac{5}{2}nRT$ $C_v = \frac{3}{2}nR$ $C_p = \frac{5}{2}nR$ $\gamma = \frac{5}{3} \approx 1,67$

Pour $T_{rotation} < T < T_{vibration}$ où $T_{vibration} = 7000 K$, $U = \frac{5}{2}nRT$ $H = \frac{7}{2}nRT$ $C_v = \frac{5}{2}nR$ $C_p = \frac{7}{2}nR$ $\gamma = \frac{7}{5} \approx 1,40$

Pour $T > T_{vibration}$, $U = \frac{7}{2}nRT$ $H = \frac{9}{2}nRT$ $C_v = \frac{7}{2}nR$ $C_p = \frac{9}{2}nR$ $\gamma = \frac{9}{7} \approx 1,29$

c) Phases condensées : Solides et liquides. Supposée incompressible et indilatable

equation d'état $\Rightarrow V = c \cdot s \cdot v$

Rq: Δ c'est en général à vous de faire les hypothèses.

exp) Pour les phases condensées

$PV \ll U$

def enthalpie $H = U + PV$

Phases condensées $H \approx U$

Pcond $U(T) = H(T)$

$C_v = \frac{dU}{dT}$ $C_p = \frac{dH}{dT}$

si $H \approx U$ $C_p = C_v = C$

capacité thermique

$dU = dH = C dT$
 $\Delta U = \Delta H = C \Delta T$

si C est constant sur l'intervalle de température.

VII La calorimétrie expérimentale

1.) Principe

Définition : Ensemble des techniques de mesure des transferts thermiques. Permet d'avoir accès aux capacités thermiques.

Phases condensées (solides et liquides) :

$V = cV \Rightarrow H(T) \Rightarrow dH = C dT \Rightarrow \Delta H = C \Delta T$ car C est constant sur l'intervalle de température. Application du 1er principe $\Delta H = W_{autre} + Q_p$

pour un système fermé subissant une transformation monobare ($P_{ext} = cste$) entre 2 états thermodynamiques

Phase condensée

\hookrightarrow incompressible / indilatable

\Downarrow
Pas d'influence P_{ext}

2.) Méthode des mélanges

But : Déterminer la capacité thermique massique c d'un corps solide de masse m .

Définition : Valeur en eau du calorimètre μ : masse d'eau qui aurait même capacité thermique que le calorimètre.

Système {calorimètre+eau+solide}

$C_{cal} = \mu \times c_0$

où c_0 est la capacité massique de l'eau (c_p TH)

$C_{eau} = m_0 c_0$

$C_{solide} = m_1 c_1$

sys Σ fermé qui subit une transformation monobare ($P_{ext} = cste$) (Pas d'influence de P_{ext}) car phase condensée imcomp. & indil.

1er principe révisé

$\Delta H_{\Sigma} = W_{autre} + Q_p$

calorimètre parfait pas de travail $Q_p = 0 \Rightarrow \Delta H_{\Sigma} = 0 \Rightarrow W_{autre} = 0$

H est additive

$\Delta H_{\Sigma} = \Delta H_{cal} + \Delta H_{eau} + \Delta H_{solide}$

On attend jusqu'à l'équilibre thermique

T_f : $\Delta H_{cal} = C_{cal} (T_f - T_0)$

$\Delta H_{eau} = C_{eau} (T_f - T_0)$

$\Delta H_{solide} = C_{solide} (T_f - T_1)$

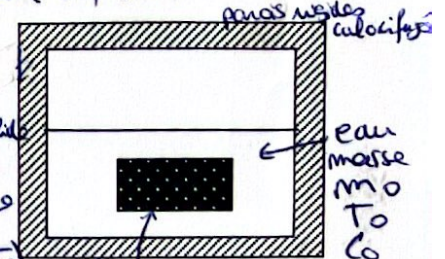
$\Delta H_{\Sigma} = 0$

$\Rightarrow \mu c_0 (T_f - T_0) + m_0 c_0 (T_f - T_0) + m_1 c_1 (T_f - T_1) = 0$

$\Rightarrow (\mu + m_0) c_0 (T_f - T_0) = -m_1 c_1 (T_f - T_1)$

$c_1 = \frac{(\mu + m_0) c_0 (T_f - T_0)}{m_1 (T_1 - T_f)}$

Rq: on peut parfois négliger la variation de température du calorimètre $\mu = 0$



Remarque : Détermination de la valeur en eau du calorimètre
Système {calorimètre+eau} forme $P_{ext} = c_{ve}$

équilibre thermique T_f

$\varphi_{cond} \left\{ \begin{aligned} \Delta H_{cal} &= N c_o (T_f - T_o) \\ \Delta H_{eau} &= m_1 c_o (T_f - T_1) \end{aligned} \right.$

c_o capacité thermique massique de l'eau

1^{er} principe révisé $\Delta H_E = Q_p + W_{autre}$

$\left\{ \begin{aligned} \text{cal calorifugé } Q_p &= 0 \\ W_{autre} &= 0 \end{aligned} \right. \Rightarrow \Delta H_E = 0$
 $\begin{matrix} \nearrow \\ \text{JK} \end{matrix} \quad \begin{matrix} \nearrow \\ C_{cal} = N c_o \\ \text{JK/Kg} \end{matrix}$

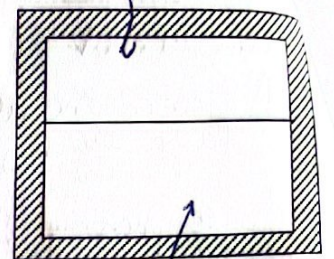
H est additive.

$\Delta H_E = \Delta H_{eau} + \Delta H_{cal} = 0$

$N c_o (T_f - T_o) + m_1 c_o (T_f - T_1) = 0$

$\Rightarrow N = -\frac{m_1 (T_f - T_1)}{T_f - T_o} = \frac{m_1 (T_1 - T_f)}{T_f - T_o}$

Calorimètre à T_o



EI
eau masse m_1
température T_1

3.) Méthode électrique

But : Déterminer la capacité thermique massique c d'un liquide de masse m .

Système {calorimètre+liquide}

