

Remarque : Détermination de la valeur en eau du calorimètre

Système {calorimètre+eau} forme $P_{ext} = cste$

équilibre thermique T_f

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

c_o capacité thermique massique de l'eau

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

$\left\{ \begin{aligned} \text{cal calorifugé } Q_p &= 0 \\ W_{autre} &= 0 \end{aligned} \right. \Rightarrow \Delta H_E = 0$

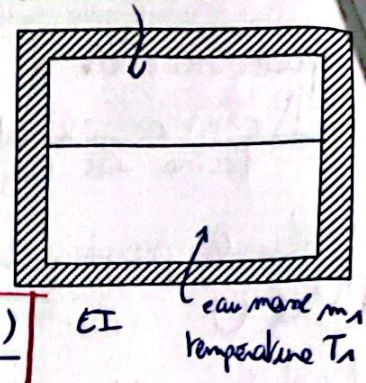
H est additive.

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

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

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

Calorimètre à T_o



3.) Méthode électrique

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

Système {calorimètre+liquide} formé / phases condensées

Σ subit une transformation monobare entre 2 équilibres mécaniques \Rightarrow pas d'influence de la pression. \Rightarrow 1^{er} principe restreint $\Delta H = Q_p$

Q_p : quantité de chaleur apportée par la résistance chauffante R (parcourue par I) On chauffe pendant la durée τ jusqu'à atteindre T_f .

Puissance dissipée par effet joule par R

$P_R = R I^2$ (Use donc I aussi)

$P_R = \frac{\delta W}{\delta t} \Rightarrow W = \int P_R dt$

$P_R = R I^2 = \frac{\delta Q_p}{\delta t} \Rightarrow Q_p = \int P_R dt$

$\Rightarrow Q_p = P_R \tau$ (en $\frac{cal}{csr}$)

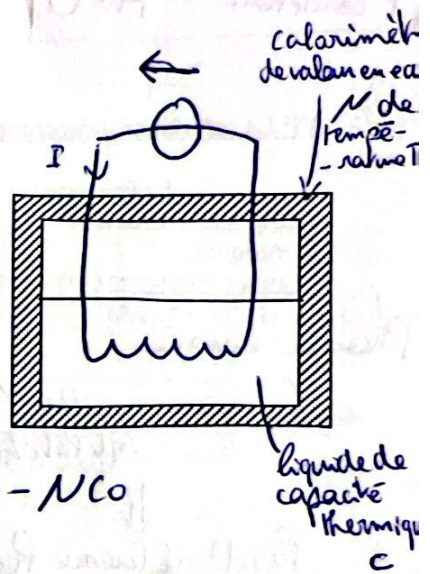
H est additive $\Rightarrow \Delta H_E = \Delta H_{cal} + \Delta H_{liq}$

$\Psi_{condensée}$ donc $\Delta H_{cal} = C_{cal} \Delta T = N c_o \Delta T$

où c_o est la capacité massique de l'eau

$\Delta H_{liq} = C_{liq} \Delta T = m c \Delta T$

$\Delta H_E = Q_p \Rightarrow (N c_o + m c) (T_f - T_i) = R I^2 \tau$



VIII Applications aux différentes transformations

1.) Cas particuliers

• Transformation isochore $V = \text{cte}$

// Or $W = - \int P_{ext} dV$

(ou $W = - \int P dV$ pour un gaz parfait quasi-statique)

$V = \text{cte} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow$ Le travail des forces de pression est nul.

// système fermé 1^{er} principe

$\Delta E_{c\text{mano}} = 0$
 $\Delta E_{p\text{ext}} = 0$

$\Delta U = W + Q$

ou $W = 0 \Rightarrow Q_V = \Delta U$
Evolution

• Transformation monobare $P_{ext} = \text{cte}$.

$W = - \int P_{ext} dV = - P_{ext} (V_2 - V_1)$ Travail des forces de pression.

entre 2 équilibres mécaniques

$Q_V = \Delta H$

• Transformation isobare $P = \text{cte}$

isobare (ou isotherme) \Rightarrow quasi-statique (mécaniquement réversible)

$W = - \int P dV = - P (V_2 - V_1)$

Travail des forces de pression

2.) Transformations quasi-statiques mécaniquement réversibles d'un gaz parfait

a) Transformation isotherme $T = \text{cte}$.

isotherme \Rightarrow quasi-statique (méca réversible)

Travail des forces de pression.

$W = - \int P dV$

Equation d'état gaz parfait.

$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$

$\Rightarrow W = - \int nRT \frac{dV}{V}$

(n est cste système / T est cste terme isotherme)

$\Rightarrow W = - nRT \int \frac{dV}{V}$

$= - nRT [\ln V]_{V_1}^{V_2}$

$= - nRT [\ln V_2 - \ln V_1]$

$W = - nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$ à retenir - monnaie

GP $U(T) \xrightarrow{T \text{ cte}} \Delta U = 0$

1^{er} principe $\Delta E_{c\text{mano}} = \Delta E_{p\text{ext}} = 0$

$\Delta U = W + Q = 0 \Rightarrow Q = -W$

b) Transformation adiabatique réversible

$(\Rightarrow Q=0 \quad \delta Q=0)$

1^{er} principe sous forme infinitésimale

$dE_{\text{mano}} = dE_{\text{pot}} = 0 \Rightarrow dU = \delta W + \delta Q$
 $\Rightarrow dU = \delta W$

$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT} \text{ car } U(T) \text{ GP}$

$\Rightarrow \boxed{dU = C_V dT}$ pour 1 GP

$C_V = \frac{nR}{\gamma-1}$ (ou $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ coef de Laplace)
 et $C_p - C_V = nR$ MAYER

$\Rightarrow \boxed{dU = \frac{nR}{\gamma-1} dT}$ pour 1 GP.

transformation quasistatique
 travail des forces de pression $\delta W = -P dV$
 Equation d'état du GP:

$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$
 $\Rightarrow \delta W = -\frac{nRT}{V} dV$

① $dU = \delta W$

$\Rightarrow \frac{nR dT}{\gamma-1} = -nRT \frac{dV}{V}$

$\Rightarrow \int \frac{dT}{T} = -\int (\gamma-1) \frac{dV}{V}$

$\Rightarrow \ln T = -(\gamma-1) \ln V + \text{cste.}$

$\Rightarrow \ln T + \ln V^{\gamma-1} = \text{cste.}$

$\Rightarrow \ln(TV^{\gamma-1}) = \text{cste} \quad (T, V)$

$\Rightarrow \boxed{TV^{\gamma-1} = e^{\text{cste}}}$ cste. Loi de LAPLACE

GP : $PV = nRT \Rightarrow T = \frac{PV}{nR}$

② $\Rightarrow \frac{PV}{nR} V^{\gamma-1} = \text{cste}$

③ $\Rightarrow \boxed{PV^\gamma = \text{cste}_2}$ Laplace (P, V)

GP $V = \frac{nRT}{P}$

④ $\Rightarrow T \left(\frac{nRT}{P}\right)^{\gamma-1} = \text{cste}$

$\boxed{T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cste}_3}$ Laplace (T, P)

Rq:

1) Seule la forme $PV^\gamma = \text{cste}$ est à apprendre par coeur
 \Rightarrow retrouver les autres formes.

2) la démonstration doit être apprise pour les celles.

3) les hypothèses transfo quasi-
 statique, mécaniquement réversible
 ne suffisent pas toujours

\Rightarrow il faut supposer la transfo
 réversible, c'est à dire qu'il y ait
 équilibre thermo $\forall t$

① $dU = \delta W \Rightarrow \Delta U = W$

GP $\Delta U = C_V \Delta T = \frac{nR}{\gamma-1} (T_2 - T_1)$

equation d'état | EI $P_1 V_1 = nRT_1$
 | EF $P_2 V_2 = nRT_2$

$\Rightarrow \boxed{W = \Delta U = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma-1}}$ à redémontrer.

3.) Enthalpie de changement d'état

Sous pression constante, le changement d'état d'un corps pur se fait à température constante. L'échange thermique avec le milieu extérieur ne modifie ni P, ni T, mais permet le passage d'une phase à l'autre pour une certaine quantité de matière.

Définition : Chaleur latente (ou enthalpie massique de changement d'état) à température T
Variation d'enthalpie massique du corps pur lors du changement d'état I → II, sous la pression d'équilibre P(T).

$$l_{I,II}(T) = h_{II}(T) - h_I(T) = \Delta h_{I,II}$$

Propriété L'enthalpie massique de changement d'état représente l'échange de chaleur massique du système avec l'extérieur, lors du changement d'état. $l_{I,II}(T) = \Delta h_{I,II} = q_{P,I,II}$

Pour un système diphasé : $\Delta H = m(x_{II,f} - x_{II,i})\Delta h_{I,II}$ ou $\Delta H = n(x_{II,f} - x_{II,i})\Delta H_{mI,II}$

- S → L Enthalpie massique de fusion
- L → G Enthalpie massique de vaporisation
- S → G Enthalpie massique de sublimation

$$l_{fus} = l_{S \rightarrow L} > 0$$

$$l_{vap} = l_{L \rightarrow G} > 0$$

$$l_{sub} = l_{S \rightarrow G} > 0$$

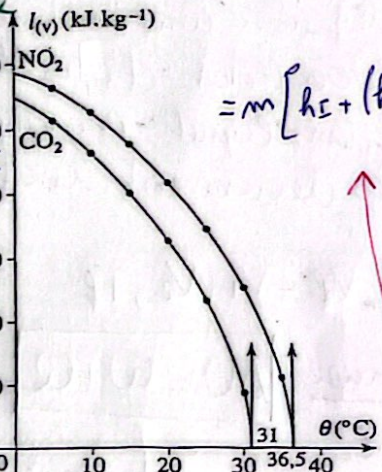
On appelle de la chaleur ou Σ

Diagramme (P, T) Le changement d'état se fait sur une courbe P(T)
Si on fixe T ou P, la deuxième variable est fixée.
ex: [eau glace + liquide] resté à 0°C sans faire qd qu'il reste des glaçons.

$$\frac{\Delta H}{m} = \frac{Q_P}{m} \quad I \rightarrow II$$

$$\Rightarrow \Delta h_{I,II} = q_{P,I,II}$$

J/kg



$$= m [h_I + (h_{II} - h_I)x_{II}]$$

Enthalpie . H(P, V, T)

f(P, V, T) = 0 equation d'état d'un fluide qq

$$\Rightarrow H(T, P) \text{ chgt d'état } P(T) \Rightarrow H(T)$$

$\Rightarrow l_{I,II}(T)$ en J.kg⁻¹ comme h.

$$h_I = \frac{H_I}{m_I} \text{ dans la phase I}$$

$$h_{II} = \frac{H_{II}}{m_{II}} \text{ dans la phase II}$$

(I, II = (s), (l) ou (g))

Propriété Pour 1 transfo monobare entre 2 equilibres meca ou transfo isobare quasistatique

$$\Delta H = Q_P$$

Changement d'état à T fixé

$\Rightarrow P$ fixée car P(T)

Système diphasé

(m_I, m_{II}) fermé

Mod extensive.

Doc. 6 Évolution de l'enthalpie de vaporisation de CO₂ et de NO₂.

$$H_{\Sigma} = m_I h_I + m_{II} h_{II} \text{ facteurs massiques}$$

$$x_I = \frac{m_I}{m} \quad x_{II} = \frac{m_{II}}{m}$$

$$\Rightarrow H_{\Sigma} = x_I m h_I + x_{II} m h_{II}$$

$$\text{Or } x_I + x_{II} = 1 \Rightarrow x_I = 1 - x_{II}$$

$$\Rightarrow H_{\Sigma} = m [(1 - x_{II})h_I + x_{II}h_{II}]$$

Σ subtr un chgt d'état

$$\frac{EF}{EI} x_{IIi}, x_{IIi} \quad \Delta H = H_{\Sigma}(EF) - H_{\Sigma}(EI)$$

$$= m [h_I + (h_{II} - h_I)x_{IIf}] - m [h_I + (h_{II} - h_I)x_{IIi}]$$

$$\Rightarrow \Delta H = m (h_{II} - h_I) (x_{IIf} - x_{IIi})$$

$\Delta h_{I,II}$. A redémontrer.

Re: De m̂ $\Delta H = m (H_{mII} - H_{mI}) (x_{IIf} - x_{IIi})$
⚠ engénérale le volume varie lors du changement d'état

4.) Détente de Joule Gay-Lussac

La détente de Joule Gay-Lussac est isoénergétique : l'énergie interne du gaz reste constante au cours de la transformation.

Un gaz ne subissant pas de variation de température lors de la détente de Joule Gay-Lussac suit la première loi de Joule : son énergie interne ne dépend que de sa température

Syst [n moles de gaz] fermé

EF $P_i = P_1, V_i = V_1, T_i$

Transfo quand ouvre le robinet détente du gaz qui va occuper les 2 compartiments de façon uniforme (cf TH)

On tend vers l'état d'équilibre interne dans lequel les grandeurs intensives deviennent uniformes.

EF $P_f, V_f = V_1 + V_2, T_f$

1^{er} principe $\Delta U = W + Q$

car $\Delta E_{c, \text{mano}} = 0$ (syst globa - lémentaires)
 $\Delta E_{p, \text{ext}} = 0$ (pas de variation d'altitude de Σ)

• Parois calorifugées (+ pas d'échange de chaleur avec le vide) $\Rightarrow Q = 0$

• Pas W autre que les forces de pression

• Transformation non quasi statique

$W = - \int P_{\text{ext}} dV = 0 \Rightarrow W = 0$

- \rightarrow les parois sont rigides.
- $\rightarrow P_{\text{ext}} = 0$ dans le compartiment de droite.

1^{er} principe $\Rightarrow \Delta U = 0$

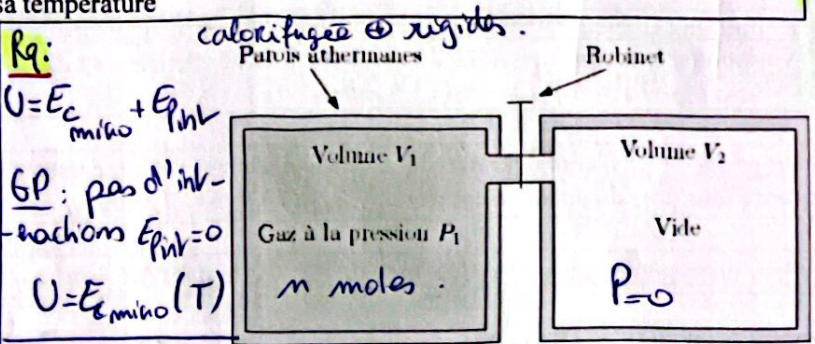
Détente isoénergétique

GP: $U(T)$

Remarque : Pour un fluide en écoulement, la détente du gaz à travers une paroi poreuse est appelée détente de Joule-Thomson. Elle est utilisée pour la liquéfaction des gaz. (pas au programme)

La détente de Joule Thomson est isenthalpique : l'enthalpie du gaz reste constante au cours de la transformation.

Un gaz ne subissant pas de variation de température lors de la détente de Joule Thomson suit la deuxième loi de Joule : son enthalpie ne dépend que de sa température.



$\Delta U = 0 \Rightarrow \Delta T = 0$

$\Rightarrow T_i = T_f$

mais entre les deux états T n'est pas uniforme.

(exp) Pour un gaz réel, on observe en général un léger refroidissement. (sauf pour l'hélium)