

c) Phases condensées : Solides et liquides.

Incompressible indilatable  $V = \text{cte}$

exp avec les valeurs numériques, pour les phases condensées  $P.V \ll U$

$$H = U + PV \approx U \quad [H \approx U]$$

$$[C_p \approx C_v \approx C]$$

$$U(P, V, T) \xrightarrow{\beta(P, V, T) = 0} U(T, V) \xrightarrow{V = \text{cte}} [U(T)]$$

## 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) : Incompressible, indilatable  $\Rightarrow V = \text{cte} \Rightarrow U(T)$

$$PV \ll U \Rightarrow [H(T) \approx U(T)]$$

$$C = \frac{dU}{dT} = \frac{dH}{dT}$$

$$\Rightarrow dH = dU = C dT$$

Si C est cst sur l'intervalle de T considéré :

$$[\Delta H = \Delta U = C \Delta T]$$

### 2.) Méthode des mélanges

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

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

Système {calorimètre+eau+solide}

phase condensée

Syst fermé (eau reste liquide)

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

$J.K^{-1} kg$

$c_0$  capacité massique de l'eau ( $c$ ).

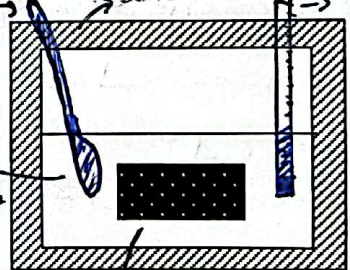
$J.K^{-1}.Kg^{-1}$

agitateur (cuillère)

Calorimètre de volume en rampe  $T_0$

Thermomètre

eau à  $T_0$   
masse  $m_0$   
capacité massique  $c_0$



solide à  $T_1$   
masse  $m_1$ , capacité massique  $c_1$

Calorifugé  $\Rightarrow$  transfo adiabatique  
mécanisme entre 2 équilibres mécaniques  
(en fait, pas d'influence de la pression car phases condensées.)

Transfo : jusqu'à un état d'équilibre interne  $\Rightarrow$  EF

Syst  $\Sigma$  à température  $T_f$  uniforme

Prendre principe révisité

①  $\Delta H = Q_p = 0$  (adiabatique) où  $\Delta H_{\Sigma} = \Delta H_{\text{cal}} + \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{solide}}$   
car H est extensive donc additive.  $\Delta H = C \Delta T$  p condensée.

$$\Delta H_{\text{cal}} = \mu c_0 (T_f - T_0)$$

$$\Delta H_{\text{eau}} = m_0 c_0 (T_f - T_0)$$

$$\Delta H_{\text{solide}} = m_1 c_1 (T_f - T_1)$$

$$c_1 = \frac{\Delta H_{\text{solide}}}{(T_f - T_1) m_1}$$

$$c_1 = \frac{\Delta H_{\Sigma} - \Delta H_{\text{cal}} - \Delta H_{\text{solide}}}{(T_f - T_1) m_1}$$

$$c_1 = \frac{\Delta H_{\text{cal}} + \Delta H_{\text{eau}}}{(T_1 - T_f) m_1}$$

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

$J.K^{-1}.Kg^{-1}$

cf TP thermodynamique

Remarque : Détermination de la valeur en eau du calorimètre

Système {calorimètre+eau} fermé,

phases condensées

transf. adiabatique, monobare entre 2 eq méca jusqu'à  $T_\theta$  (eq thermique).

$\Delta H_\Sigma = Q_p = 0$ ,  $H$  est extensive

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

$$\Rightarrow \Delta H_\Sigma = m_{co} c_o (T_\theta - T_o) + \mu c_o (T_\theta - T_i) = 0$$

car phases condensées

$$\Rightarrow \mu = \frac{m_{co} c_o (T_o - T_\theta)}{c_o (T_\theta - T_i)} = \frac{m_o (T_o - T_\theta)}{(T_\theta - T_i)}$$

Rmq:  $C = mC$   
 $J.K^{-1}$        $kg$        $J.K^{-1}.kg^{-1}$

### 3.) Méthode électrique

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

Système {calorimètre+liquide}, fermé, pas isolé

De la chaleur est apportée par la résistance chauffante.

Premier principe révisité:  $\Delta H = Q_p$   
 pour 1 transf. monobare entre 2 eq méca.

(Phase condensée  $\Rightarrow$  pas d'influence de  $p_{ext}$ , incompressible, indilatable).

$H$  est extensive donc additive.

$$\Delta H_\Sigma = \Delta H_{cal} + \Delta H_{liquide}$$

$$P_{cond}: \Delta H = C \Delta T$$

$$\Delta H_\Sigma = (\mu c_o + mc) (T_\theta - T_i)$$

$$P_{source} = R I^2 (I = \text{cte en régime continu})$$

$$(P = \frac{dE}{dt})$$

$$\Rightarrow Q_p = \frac{P_{source}}{J'} \times \tau$$

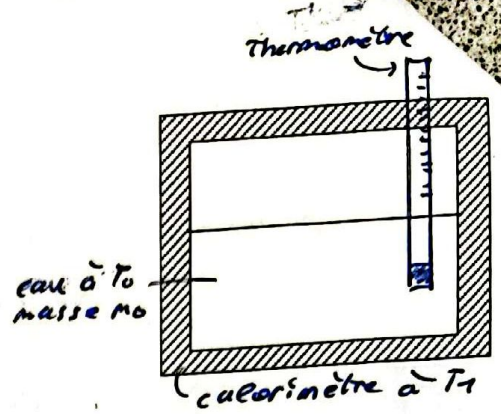
$$\Delta H_\Sigma = Q_p \Rightarrow (\mu c_o + mc) (T_\theta - T_i) = R I^2 \tau$$

$$\Rightarrow \mu c_o + mc = \frac{R I^2 \tau}{T_\theta - T_i}$$

$$\Rightarrow C = \frac{1}{m} \left[ \frac{R I^2 \tau}{T_\theta - T_i} - \mu c_o \right]$$

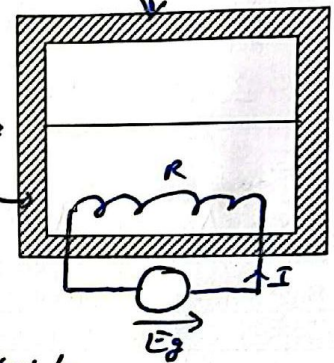
$J.K^{-1}.kg^{-1}$

où  $c_o$  capacité massique de l'eau



Et Calorimètre de valeur en eau  $\mu$  de temps initial  $T_i$

Liquide de capacité massique  $c$  (inconnue) de masse  $m$ ,  $T_i$



On chauffe pendant une durée  $\tau$

$E_g$ : temps  $T_\theta$  atteinte

Rmq: Cette méthode permet de déterminer éventuellement  $c_o \Rightarrow$  def de la calorie

(cf TH1)

# VIII Applications aux différentes transformations

## 1.) Cas particuliers

Syst [n moles de gaz] fermé

- Transfo isochore ( $V = \text{cste}$ )

Travail des forces de pression  $\boxed{W = 0}$

$$(W = -\int P_{\text{ext}} dV)$$

1<sup>er</sup> principe:  $\Delta U = W + Q \Rightarrow \boxed{\Delta U = Q}$

- Transfo isobare ( $P = \text{cste}$ )

$\Rightarrow$  quasistatique (et méca réversible)

$$W = - \int_{E_I}^{E_F} P dV = - \underset{\substack{\uparrow \\ P_{\text{cste}}}}{P} (V_2 - V_1) \quad \boxed{Q = \Delta H}$$

- Transfo isobare ( $P_{\text{ext}} = \text{cste}$ )

$$W = - \int_{E_I}^{E_F} P_{\text{ext}} dV = - \underset{\substack{\uparrow \\ P_{\text{ext}} = \text{cste}}}{P_{\text{ext}}} (V_2 - V_1)$$

$\boxed{Q = \Delta H}$  entre 2 équilibres mécaniques

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

### a) Transformation isotherme $T = \text{cste}$

Syst [n moles de gaz] fermé

1<sup>er</sup> principe:  $\Delta U = W + Q$  ①

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

①  $\Rightarrow \boxed{Q = -W}$   $W = - \int_{E_I}^{E_F} P dV$  isotherme  $\Rightarrow$  quasistat

Equation d'état  $P = \frac{nRT}{V}$

$$\Rightarrow W = - \int_{E_I}^{E_F} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = -nRT [\ln V]_{V_1}^{V_2}$$

$$= -nRT (\ln V_2 - \ln V_1)$$

$\boxed{W_{1 \rightarrow 2} = -nRT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)}$  à retenir

## b) Transformation adiabatique réversible

$$GP \text{ UCT}) \Rightarrow dU = C_V dT \Rightarrow \boxed{\Delta U = C_V \Delta T}$$

Loi de Laplace:  $\boxed{PV^\gamma = \text{cste}}$  pour 1 transfo adiabatique réversible d'un GP

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

$$\textcircled{1} \Rightarrow \frac{nRT}{V} \times V^\gamma = \text{cste} \Rightarrow \boxed{TV^{\gamma-1} = \text{cste} \textcircled{2}}$$

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

$$\textcircled{2} \Rightarrow P \left( \frac{nRT}{P} \right)^\gamma = \text{cste} \quad \begin{array}{l} \uparrow \\ \text{à retrouver à} \\ \text{partir de } \boxed{PV^\gamma = \text{cste}} \end{array}$$

$$\Rightarrow \boxed{P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cste} \textcircled{3}}$$

pour 1 transfo adiabatique mécaniquement réversible d'un système fermé:

1<sup>er</sup> principe sous forme infinitésimale

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (\text{syst fermé})$$

$$\delta Q = 0 \quad (\text{transfo adiabatique})$$

$$\delta W = -P dV \quad (\text{transfo quasistat méca réversible})$$

+ Par d'autre travail que les forces de pression.

$$\Rightarrow \boxed{dU = \delta W = -P dV \textcircled{4}}$$

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

$$\Rightarrow dU = C_V dT$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{nR}{\gamma-1}$$

$$\textcircled{4} \Rightarrow \frac{nR}{\gamma-1} dT = -P dV \rightarrow \text{Eq du GP}$$

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

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

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

Intégration par séparation des variables  
 $\Rightarrow$  on cherche 1 primitive

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

en supprimant  $\gamma$  cste sur l'intervalle de température considéré.

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

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

$$\Rightarrow \boxed{T V^{\gamma-1} = e^{\text{cste}} = \text{cste} \textcircled{2}}$$

Rmq Importante:

Pour appliquer les lois de Laplace sur tous les exemples, la transfo doit être réversible (équilibre thermodynamique et (BTH3) L'hyp quasistat méca réver est souvent insuffisante.

### 3.) Enthalpie de changement d'état

On est sur une courbe de chgt d'état sur le diagramme (P, T)  
 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. (p.8)

**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).

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

J. kg<sup>-1</sup>

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

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

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

L → G Enthalpie massique de vaporisation

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

S → G Enthalpie massique de sublimation

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

Lors du chgt d'état : On est sur une courbe (fusion, vaporisation, sublimation) du diag (P, T)

H, fonction d'état H(P, V, T)

$$G(P, V, T) = 0 \rightarrow H(P, T) \xrightarrow[\text{sur une courbe de chgt d'état}]{P(T)} H(T)$$

$$J. kg^{-1} \quad h_I = \frac{H_I}{m_I} \text{ ds la phase I}$$

$$h_{II} = \frac{H_{II}}{m_{II}} \text{ ds II}$$

(I, II) = (s), (l), (g) ou (v)  
 notations équivalentes.

Transfo manobare entre 2 eq méca

$P_{ext} = P_{ste} = P_i = P_f$  (ou isobare :  $P = \text{cte}$ )

Premier principe révisité :  $\Delta H = \frac{Q_p}{m}$

$\Rightarrow \Delta h = q_p$  pour T fixé

J. kg<sup>-1</sup> J. kg<sup>-1</sup>

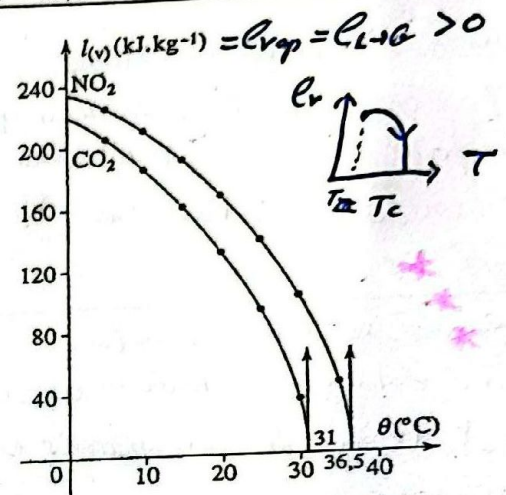
Système diphasé :  $[m_I, m_{II}]$  fermé

enthalpie :  $H = m_I h_I + m_{II} h_{II}$

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

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

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



Doc. 6 Évolution de l'enthalpie de vaporisation de CO<sub>2</sub> et de NO<sub>2</sub>.

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

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

$$\underline{EI} : x_{I,i}, x_{II,i} \rightarrow \underline{EF} : x_{I,f}, x_{II,f}$$

Le système reste diphasé pdt la transfo

On supp  $T = \text{cte}$ .

$$\Delta H = m [h_I + x_{II,f} (h_{II} - h_I)]$$

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

$h_I(T), h_{II}(T)$ , syst fermé ( $m = \text{cte}$ )

$$\Delta H = m (x_{II,f} - x_{II,i}) (h_{II} - h_I)$$

↳ d'un syst diphasé

$\Delta h_{I,II}$  en J. kg<sup>-1</sup>

Rem : on peut faire la même avec les enthalpies molaires

$$\Delta H = n (x_{II,f} - x_{II,i}) \Delta H_{mI,II} \text{ où } H_{mI,II} = \frac{H_{I,II}}{n_{I,II}}$$

Le volume varie lors d'un chgt 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.

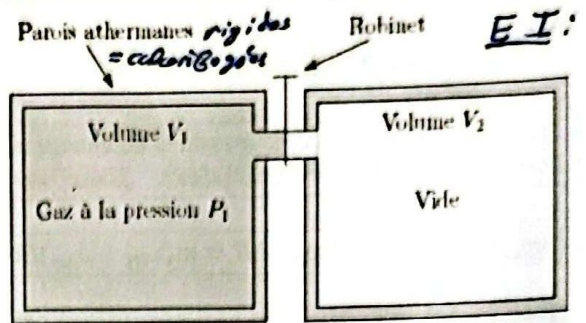
Un gaz ne subissant pas de variation de température lors de la détente de Joule Gay-Lussac suit la première loi de Joule : son énergie interne ne dépend que de sa température

Syst  $\Sigma = [\text{gaz} + \text{vide}]$

délimité par la surface intérieure à l'ensemble des 2 compartiments

EI: compartiment 1  
gaz à  $P_1 = P_2$   
de volume  $V_1$

compartiment 2  
vide



Transfo: On ouvre le robinet

EF: état d'équilibre interne gaz réparti dans les 2 compartiments de pression  $P_2$  (uniforme), Volume  $V_2 = V_1 + V_2$ , Tempé  $T_2$

$\Sigma$  fermé, subit une transfo (pas d'échange de chaleur avec l'ext)  
Pas de W pression car parois ext rigides.  
Syst isolé

$\Delta E_{p, \text{ext}} = 0$   $\Delta E_{\text{macro}} = 0$   
Gaz globalement au repos à EI et EF

1<sup>er</sup> principe:  $\Delta U_{\Sigma} = W + Q = 0$

$\Delta U_{\Sigma} = \Delta U_{\text{gaz}} + \Delta U_{\text{vide}} = 0$

$\Rightarrow \Delta U_{\text{gaz}} = 0$

détente: (V) "isoénergétique"  
= qui se fait à énergie interne "cte"

$|U_{EI} = U_{EF}$  entre les 2 U variables

Gaz parfait U(T)  $\Rightarrow T_i = T_f$   
mais la détente n'est pas isotherme.

Gaz réel: En général, on observe un léger refroidissement (détente adiabatique)  
 $\hookrightarrow$  sous hélium.

Rmq: Autre méthode pour la détente:

Syst [gaz]

$Q = 0$  pas d'échange à travers les parois calorifugées des récipients, ni avec le vide.

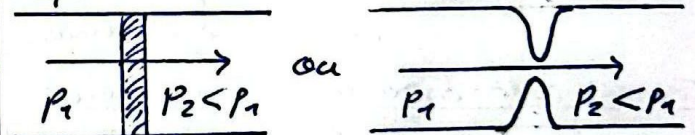
$W = - \int_{EI}^{EF} P_{\text{ext}} dV = 0$

où  $P_{\text{ext}} = 0$  (pression ds le 2<sup>e</sup> compartiment, initialement vide).

Pour 1 détente ds le vide.

1<sup>er</sup> principe  $\Rightarrow \Delta U_{\text{gaz}} = W + Q = 0$

Rmq:



gaz  $\rightarrow$  liquide

gaz réel: refroidissement jusqu'à liquéfaction

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.

La détente de Joule Thomson est isenthalpique: l'enthalpie du gaz reste constante au cours de la transformation.  $H_{EI} = H_{EF}$

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.  $G_P: H(T) \Rightarrow T_{EI} = T_{EF}$