

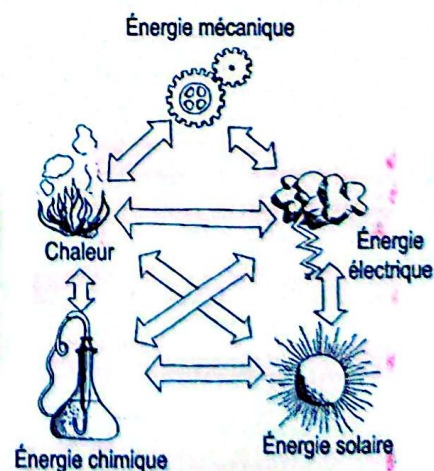
I Transformations d'un système :	2
1.) Définition.....	2
2.) Classification des transformations	2
II De la mécanique à la thermodynamique	3
1.) Non conservation de l'énergie mécanique	3
2.) Les différents échanges d'énergie.....	3
III Le premier principe	4
1.) Enoncé	4
2.) Exemple	5
IV Travail des forces de pression.....	5
1.) Transformation lente.....	5
2.) Transformation quelconque	6
3.) Représentation graphique du travail des forces de pression.	7
V Chaleur échangée (ou transfert thermique) Q	8
1.) Modes de transfert thermique	8
2.) Différents types de transformation	8
VI L'enthalpie	8
1.) Définition.....	8
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 ni créée ni détruite mais seulement transformée.

Physicien et médecin allemand, Julius Robert von Mayer s'embarque comme médecin sur le trois-mâts hollandais Java. En Indonésie, il remarque que le sang de ses malades est plus clair qu'en Europe ; il explique cette différence de couleur par la présence, dans le sang veineux des matelots vivant sous le climat des tropiques, d'un excès d'oxygène dû à un abaissement de la combustion des aliments qui fournissent la chaleur au corps humain. Ce phénomène semblait confirmer la théorie selon laquelle la chaleur du corps résulte de l'énergie chimique des aliments. Mayer pense même que l'énergie mécanique des muscles a la même origine : énergie mécanique, énergie chimique et chaleur seraient équivalents et mutuellement convertibles. Revenu en Allemagne, il se fixe comme médecin dans sa ville natale, Heilbronn, et poursuit ses recherches. Il montre qu'il existe une équivalence entre la chaleur et le travail mécanique, et calcule la quantité de chaleur qui équivaut à une quantité donnée d'énergie mécanique ; cette thèse exposée en 1842 dans un premier article est confirmée trois ans plus tard dans un mémoire qui contient la description de la « relation de Mayer ».



Julius Robert von Mayer
(1814-1878)



Exemple : Calorimètre rempli d'eau, chauffée par une résistance chauffante, alimentée par une pile.

Calorimètre : Système calorifugé (= isolé thermiquement).

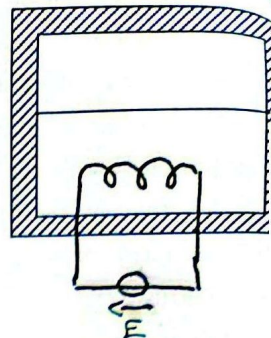
=> paroi adiabatique

Système {calorimètre+eau}

reçoit de l'énergie sous forme de chaleur venant de la résistance

Système {calorimètre+eau+résistance chauffante}

reçoit de l'énergie électrique de la pile



Système {calorimètre+eau+résistance chauffante+pile}

système isolé : n'échange, ni travail, ni chaleur avec l'extérieur

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 enfermées dans un récipient muni d'un piston}

Variable d'état :

- pression
- température
- volume

système fermé donc n mole et

EI : le gaz est en équilibre interne

les grandeurs intensives sont uniformes : P_1, T_1 sont identiques en tout point de V_1 .

Les variables d'état vérifient

l'éq d'état du gaz : $f(P_1, V_1, T_1) = 0$

- Rq : pas forcément en équilibre thermo (eq avec l'ext)

Transformation : On dépose brutalement une masse sur le système

=> oscillation du piston qui s'amortissent à l'absence de f_{ext} .

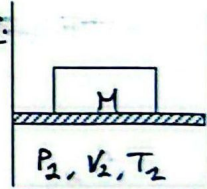
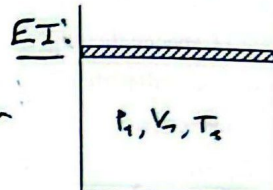
on attend jusqu'à atteindre un nouveau état d'éq interne

EF :

$f(P_2, V_2, T_2) = 0$

P, T : intensives uniformes nouvelle équilibre interne

⚠ au cours de la transfo P et T pas identiques en tout point (pas uniforme) => en général pas définies



2.) Classification des transformations

Transformation isochore :

Transformation qui se fait à volume du système stationnaire : $V = \text{Cste}$

Transformation isotherme :

Transformation à température du système uniforme et stationnaire : $T = \text{Cste}$

Transformation isobare :

Transformation à pression du système uniforme et stationnaire : $P = \text{Cste}$.

Transformation monotherme :

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

$T_{ext} = \text{Cste}$

Transformation monobare :

La pression extérieure exercée sur le système est uniforme et stationnaire au cours de la transformation :

$P_{ext} = \text{Cste}$

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.

↳ souvent considérée mécaniquement réversible

Transformation mécaniquement réversible :

Il y a équilibre mécanique à tout instant : $P_{ext} = P$.

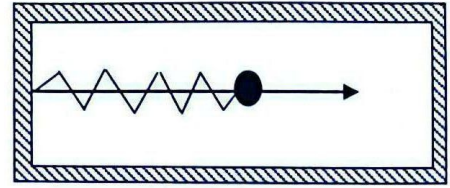
↳ Transfo quasistatique (pas forcément Pq thermique : plus long à obtenir)

Transformation cyclique :L'état final est identique à l'état initial : $E.I. = E.F.$ R.Q. : Escp précédente

Transfo quasistatique

↳ si on verse du sable ou un liquide sur le piston

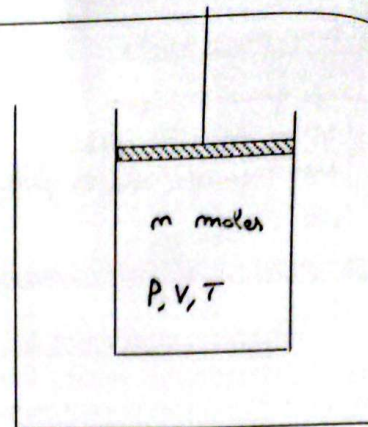
Mécaniquement réversible si on a équilibre du piston à tout instant

⚠ Iso therme ou Iso Bar $\Rightarrow$ quasistatique.II De la mécanique à la thermodynamique1.) Non conservation de l'énergie mécaniqueDéfinition : Energie mécanique : Energie cinétique des constituants du système + Energie potentielle des forces conservatives intérieures et extérieures.Exemple :Système : {pendule}2.) Les différents échanges d'énergiea) DéfinitionTravail (noté W , en Joule) : Travail des forces macroscopiques s'exerçant sur la surface délimitant le système, lorsque leur point d'application se déplace.

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

b) Exemple

Système : {n moles de gaz enfermé dans un récipient muni d'un piston}
fermé, non isolé (paroi non calorifugee / diatherman)



① on pousse le piston rapidement

Pas de Transfert de chaleur.

V diminue rapidement

Exp: la Température du gaz augmente

donc $U \uparrow$ du au W_{Fp} (force de pression)

$$\Delta E_{c,macro} = 0 \quad \left. \begin{array}{l} \text{globalement syst} \\ \text{au repos à } E_I \text{ et } E_F \end{array} \right\} \Delta E_{pot} = 0$$

② on bloque le piston, on plonge l'ensemble dans un bain d'eau chaude.

$$V = \text{cst} \quad T \uparrow \Rightarrow U \uparrow$$

$$\Delta E_{c,macro} = 0$$

$$\Delta E_{pot} = 0$$

III 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, ($\Delta E_{c,macro} = \Delta E_{p,forces\ ext} = 0$) le premier principe s'écrit $\Delta U = W + Q$ où l'énergie interne $U = E_{c,macro} + E_{p,int}$ est une fonction d'état extensive et conservative.

4. Pour une transformation infinitésimale :

$$\text{Si } dE_{c,macro} = dE_{p,forces\ ext} = 0$$

$$dE = \delta W + \delta Q$$

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Remarque :

$W > 0$ reçu par le système
 $W < 0$ perdu par le système
de même pour Q

fonction d'Etat :

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

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

d : différentiel

∂ : dérivée partielle

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

$$= U(T_f, V_f) - U(T_i, V_i)$$

Extensive : proportionnelle à la qte de matière du système

Conservative : se conserve pour un système donné.

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.

système : {air de un ballon}

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_{\text{cmicro}} + \Delta E_{\text{pext}}$$

$$= Q + W + \frac{1}{2} m (v_f^2 - v_i^2) + mg(z_f - z_i)$$

W : recut

Q : fournit donc perdu.

AN: donc $\Delta E = 70,67 \text{ J}$.

IV Travail des forces de pression

1.) Transformation lente

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

Transformation quasistatique (et mécaniquement réversible) :

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

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

quasistatique = très lente

les variables intensives sont limitées à tout

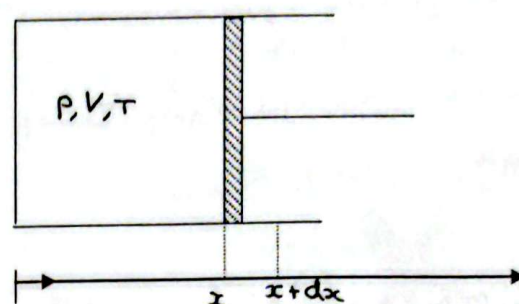
on connaît, uniforme sur le volume

$$\vec{F}_{\text{gaz} \rightarrow \text{pist}} = \int_S P d\vec{s}$$

$$= P \vec{m} \int_S d\vec{s}$$

$$= P S \vec{e}_x \text{ car } S \text{ est la surface du piston}$$

$$\vec{m} = m_{\text{gaz} \rightarrow \text{ext}} = \vec{e}_x$$



Peroi colloufuge et gaz parfait

$$dV > 0:$$

$$dU < 0 \quad T \downarrow$$

$$dV < 0:$$

$$dU > 0 \quad T \uparrow$$

$$\delta W_{p \rightarrow g} = -P dV \text{ pour une transfo quasistatique.}$$

$$W = \int_{E_I}^{E_F} -P dV$$

Rq: Le gaz n'échange des travail qu'avec le piston car les autres perois sont rigides
Le calcul se généralise pour toute variation de volume.

Principe d'interaction:

$$\vec{F}_{\text{piston} \rightarrow \text{gaz}} = -\vec{F}_{\text{gaz} \rightarrow \text{pist}}$$

$$= -P S \vec{e}_x$$

Travail élémentaire.

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

$$= -P S \vec{e}_x \cdot dx \vec{e}_x$$

$$= -P \underbrace{S dx}_{dV}$$

$$\text{donc } \delta W_{p \rightarrow g} = -P dV$$

Si $dV > 0$: $V \uparrow$ $\delta W_{p \rightarrow g} < 0$
détente travail perdu par le gaz

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

2.) Transformation quelconque

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

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

EI: (cale en x_1), P_1, V_1, T_1 ($P_{ext} < P_1$)

EF: (cale en x_2), P_2, V_2, T_2 ($P_{ext} < P_2$)

Transfo non quasistatique:

P non uniforme entre EI et EF.

$\Rightarrow$ on ne peut pas calculer $\vec{F}_{g \rightarrow p}$.

Système: {piston} (P_{ext} uniforme)

Ref: Terre/Galilée

Soumis à $\vec{P}$, $\vec{R}_m$, $\vec{F}_{ext}$, $\vec{F}_{g \rightarrow p}$, $\vec{F}_{atm \rightarrow p}$

$$\vec{F}_{atm \rightarrow p} = \int P_{ext} dS \vec{m}_{ext \rightarrow p}$$

$$= -P_{ext} S \vec{e}_x$$

$$\text{LFD: } m\vec{a} = \vec{P} + \vec{R}_m + \vec{F}_{ext} + \vec{F}_{g \rightarrow p} + \vec{F}_{atm \rightarrow p}$$

$$\text{sur } \vec{e}_x: m\ddot{x} = F_{ext} + F_{g \rightarrow p} + F_{atm \rightarrow p} \quad (\text{valeur algébrique})$$

Si la masse du piston et les f_{ext} sont négligeables

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

$$\Rightarrow F_{g \rightarrow p} = -F_{atm \rightarrow p} = P_{ext} S$$

$$\vec{F}_{g \rightarrow p} = P_{ext} S \vec{e}_x$$

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

$$\delta W_{p \rightarrow g} = \vec{F}_{p \rightarrow g} \cdot d\vec{e} = -P_{ext} dV \text{ car } dV = S dx.$$

$$W_{p \rightarrow g} = \int_{EI}^{EF} -P_{ext} dV$$

TR de l'énergie cinétique:

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

$\vec{R}_m$ et $\vec{P}$ ne travaillent pas car $\perp$ au déplacement

$$E_c(t_1) = 0 \quad E_c(t_2) = 0 \Rightarrow \Delta E_c = 0$$

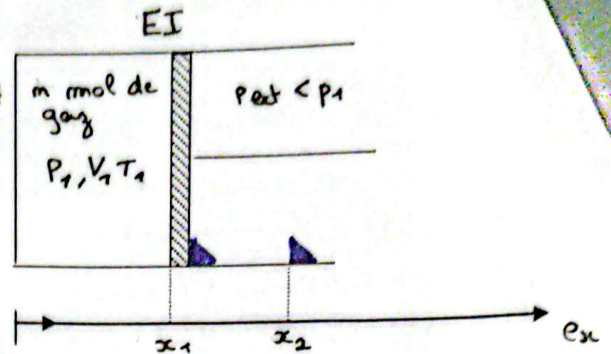
Si les f_{ext} sont négligeables

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

$$\vec{F}_{p \rightarrow g} = -\vec{F}_{g \rightarrow p} \Rightarrow W_{p \rightarrow g} = -W_{g \rightarrow p}$$

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

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



$$= \int \vec{F}_{atm} \cdot d\vec{e}$$

$$\Rightarrow W_{p \rightarrow g} = - \int_{EI}^{EF} P_{ext} dV = W$$

Pour ce gaz: en l'absence de f_{ext} .

RQ: pour 1 transfo quasistatique, elle doit ... ? $P_{ext} = p \quad \forall t$

$\Rightarrow$ résultat du 1.

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

Hypothèse : Transformation quasistatique (mécaniquement réversible).

Système : {m mole de gaz}

$$\delta W = -P dV$$

$$W = \int_{EI}^{EF} -P dV$$

$$\delta A = P dV = |\delta W|$$

Ici $dV > 0 \Rightarrow \delta W < 0$

$$W_{EI \rightarrow EF} = - \int_{EI}^{EF} P dV < 0$$

$A = |W_{EI \rightarrow EF}|$ aires total dans la courbe.

RQ: signe de $W_{EI \rightarrow EF}$

P positive $\Rightarrow$ μ primitive de P
 } croissante du volume.

$$W_{EI \rightarrow EF} = - \left[\mu(V) \right]_{EI}^{EF} = - \left(\mu(V_2) - \mu(V_1) \right)$$

$$V_2 > V_1 \Rightarrow \mu(V_2) > \mu(V_1) \Rightarrow W_{EI \rightarrow EF} < 0$$

Pour 1 cycle : $EI = EF$.

$$W_{\text{cycle}} = \underbrace{W_{A \rightarrow B}}_{< 0} + \underbrace{W_{B \rightarrow A}}_{> 0}$$

$|W_{B \rightarrow A}| > |W_{A \rightarrow B}|$
 en rouge en bleu

$\Rightarrow W_{\text{cycle}} > 0$ cycle sens trig

et $W_{\text{cycle}} = A_{\text{cycle}}$

2^{ème} cycle : $W_{\text{cycle}} < 0$ (ds le sens horaire)

$\rightarrow |W_{\text{cycle}}| = A_{\text{cycle}}$

Pour 1 moteur : Le gaz fournit du W
 à l'ext (au piston) il perd du W

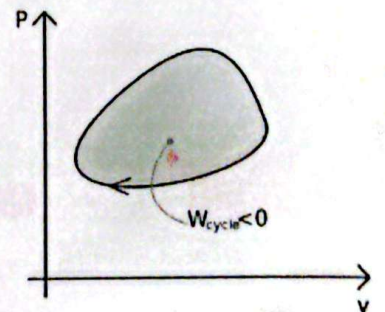
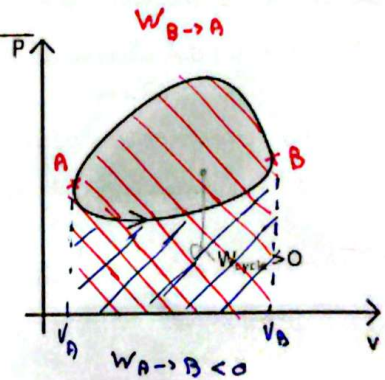
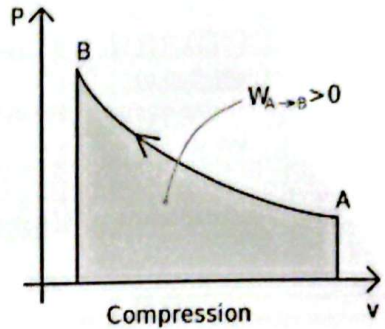
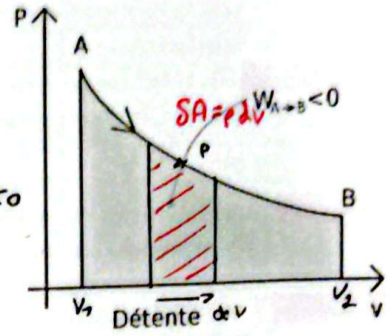
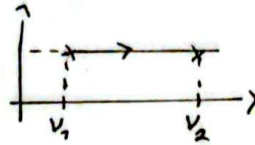
$\Rightarrow W_{\text{cycle}} < 0$ pour un moteur.

Transfo isobare

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

$$= - P(V_2 - V_1) < 0$$

Diagramme thermodynamique.



V 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. Ex: soleil (à travers le vide interstellaire)

- **Conduction** : L'agitation des molécules se propage par contact (choc des molécules voisines).

Ex: manche d'une casserole en métal

- **Convection** : Il y a déplacement global des molécules.

Ex: air au dessus d'un radiateur

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 suffisamment rapide. *adiabatique*Thermostat : Système fermé n'échangeant que de la chaleur, sans que sa température varie. *source de chaleur*

En pratique :

- La transformation sera monotherme si le système n'échange de la chaleur qu'avec un seul thermostat : $T_{\text{ext}} = \text{Cste}$.- La transformation sera isotherme si elle est quasistatique, et que le système est en équilibre thermique avec un thermostat : $T = \text{Cste}$.

Δ Isotherme ≠ adiabatique

Ex: Transfo adiabatique, mais T système varie

$Q = 0$

$T \neq \text{cte}$

↳ compression d'un gaz dans un cylindre calorifuge

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

$Q = 0 \Rightarrow \Delta U = W > 0 \quad \text{GP} \Rightarrow U(T) \rightarrow U(T') >$

Ex: Transfo qui n'est pas adiabatique mais $T = \text{cte}$.↳ cas particulière $\Delta U = W + Q$ gaz comprimé lentement dans un cylindre non calorifuge

$\Rightarrow W > 0 \quad T = \text{cte} \Rightarrow \Delta U = 0 \quad (\text{GP}) \Rightarrow Q = -W < 0$

↳ on chauffe un mélange $\text{H}_2\text{O}(s), \text{H}_2\text{O}(l)$ $T = 0^\circ\text{C}$ sous p cte tant que les 2 phases sont présentes

VI L'enthalpie

1.) Définition

Définition : L'enthalpie d'un système est la fonction d'état $H = U + PV$. Elle est extensive. *seule*L'enthalpie massique est la fonction $h = u + Pv$. L'enthalpie molaire est la fonction $H_m = U_m + PV_m$.

$$1) \text{ fonction d'état : } H(p, V, T) \rightarrow H(p, T)$$

$$f(p, V, T) = 0$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

$$h = \frac{H}{m} = \frac{U + pV}{m} = u + Pv \quad \text{où} \quad u = \frac{U}{m}$$

 $J \cdot kg^{-1}$ intensives

$$v = \frac{V}{m}$$

$$H_m = \frac{U + pV}{n} = U_m + pV_m$$

 $J \cdot mol^{-1}$ intensive

Propriété : Premier principe revisité

Au cours d'une transformation monobare ($P_{ext} = \text{Cste}$) entre deux états d'équilibre mécanique, la chaleur échangée par le système fermé est égale à la variation d'enthalpie du système : $\Delta H = Q_P$

Pour une transformation isobare (quasistatique) ($P = \text{Cste}$) : $dH = \delta Q_P$ donc $\Delta H = Q_P$

Cas particulier : S'il existe un travail autre que les forces de pression, $dH = \delta Q_P + \delta W_{autre}$ $\Delta H = Q_P + W_{autre}$

Système {n moles de gaz}

Démonstration : Transformation monobare : $P_{ext} = \text{cste}$

Etat initial : P_1, T_1, V_1

$P_1 = P_{ext}$ (eq. méca)

Etat final : P_2, T_2, V_2

$P_2 = P_{ext}$

Transfo quelconque :

$$\begin{aligned} W_P &= \int_{EI}^{EF} -P_{ext} dV \\ &= -P_{ext} \int_{EI}^{EF} dV \\ &= -P_{ext} (V_2 - V_1) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow dH = \delta W_{autre} + \delta Q$$

$$\text{si } \delta W_{autre} = 0 \quad dH = \delta Q_{P, P=\text{cste}}$$

Δ transfo isobare: Pour syst est en éq. méca on ne s'intéresse pas à l'ext.

1^{er} principe pour un système fermé
macro au repos d'E_{ext} = cste :

$$\begin{aligned} \Delta U &= W + Q \quad \text{où } W = W_P + W_{autre} \\ \Rightarrow \Delta U &= W_P + W_{autre} + Q \\ \Rightarrow \Delta U &= -P_{ext} (V_2 - V_1) + W_{autre} + Q \\ \Rightarrow U_2 - U_1 + P_{ext} V_2 - P_{ext} V_1 &= W_{autre} + Q \\ \Rightarrow U_2 + P_2 V_2 - U_1 + P_1 V_1 &= W_{autre} + Q \\ \Rightarrow H_2 - H_1 &= W_{autre} + Q \\ \Rightarrow \Delta H &= W_{autre} + Q \quad \text{à } P_{ext} \text{ et } \text{eq. méca.} \end{aligned}$$

$$\text{Si } W_{autre} = 0 \quad \Delta H = Q_P$$

demo 2 :

Transfo isobare quasistatique sous
forme infinitésimale :

1^{er} principe sous forme infinitésimale :

$$\delta W_P = -P dV \quad \text{transfo quasistat}$$

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (\text{système fermé macro, au repos, d'E}_{ext} \text{ cste})$$

$$\text{où } \delta W = \delta W_P + \delta W_{autre}$$

$$\Rightarrow dU = -P dV + \delta W_{autre} + \delta Q$$

$$\Rightarrow dU + P dV = \delta W_{autre} + \delta Q$$

$$\Rightarrow dU + d(PV) = \delta W_{autre} + \delta Q \quad | P = \text{cste}$$

$$\Rightarrow d(U + PV) = \delta W_{autre} + \delta Q$$

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

a) Définition Pour un fluide quelconque, $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ ext em J.K⁻¹ ext

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

Capacité calorifique molaire à pression constante

$$C_{pm} = \frac{C_p}{n} \quad \leftarrow \text{ext} \quad \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Capacité calorifique massique à pression constante

$$c_p = \frac{C_p}{m} \quad \leftarrow \text{ext} \quad \text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

$$\begin{aligned} C_{pm} &= \frac{C_p}{n} \\ &= \frac{m c_p}{n} \\ &= M c_p \end{aligned}$$

b) Gaz parfait

$$H = f(T) \quad C_p = \frac{dH}{dT} \quad dH = C_p dT \quad \text{et} \quad \Delta H = C_p \Delta T \text{ si } C_p \text{ est indépendant de } T$$

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

$$U(T) \quad H = U + PV = U + nRT$$

$$\Rightarrow H(T)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT} \text{ car } H \text{ indep de } p$$

$$\Rightarrow dH = C_p dT$$

$$\Rightarrow \Delta H = C_p \Delta T \text{ si } p \text{ indep de } T$$

$$H = U + nRT$$

$$\Rightarrow \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR$$

$$\Rightarrow C_p = C_v + nR$$

$$\Rightarrow C_p - C_v = nR \text{ (relation de Mayer)}$$

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

$$\text{Mayer: } \gamma C_v - C_v = nR$$

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

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

$$\Rightarrow C_p = \gamma C_v$$

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

Gaz parfait monoatomique $U = \frac{3}{2} nRT$

$$\begin{aligned} H = U + PV & \quad U = \frac{3}{2} nRT & \quad H = \frac{5}{2} nRT & \quad C_p = \frac{dH}{dT} = \frac{5}{2} nR \\ = U + nRT & \quad \Rightarrow H = U + nRT & \quad C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} nR & \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} \end{aligned}$$

Gaz parfait diatomique exemple : H₂

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

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

$$\gamma = \frac{7}{5} \approx 1,40$$

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

c) Phases condensées : Solides et liquides.

suppose incompressibles incompressibles

$$V = \alpha T$$

$$\Rightarrow U(T)$$

$$H = U + PV$$

$$\alpha_P: PV \ll U$$

$$\Rightarrow H \approx U$$

$$\Rightarrow C_p \approx C_v \approx C$$

$$C_v = \frac{dU}{dT} \Rightarrow dU = C_v dT = C dT$$

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

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) :

$$V = \alpha T$$

$$\Rightarrow U(T), H(T)$$

Phase condensée: $H \approx U$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta U = C \Delta T$$

Premier principe révisité:

$\Delta H = Q_p$ pour une transfo
monobare entre 2 eq meca

Pas d'influence de P pour les phases condensées.

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} fermé (si l'eau ne bouill pas)
mais pas isolé : système en contact avec l'extérieur.
entre 2 eq meca.

Premier principe révisité

$$\Delta H = Q_p$$

système calorifuge donc $Q_p \approx 0$

phase condensée: $\Delta H = C \Delta T$

$$\text{ou } C = mc \quad \begin{matrix} \text{J.K}^{-1} & \text{J.K}^{-1} \cdot \text{Kg}^{-1} \end{matrix}$$

$$C_{\text{eau}} = m_0 c_0$$

$$C_{\text{solide}} = mc$$

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

H est extensive et additive

$$\Delta H_E = \Delta H_{\text{cal}} + \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{solide}}$$

on attend pour que Σ tende vers un
équilibre interne

on cherche c

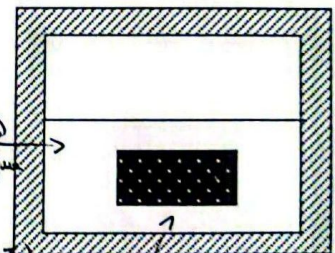
$$\Delta H_E = (m_0 + \mu) c_0 (T_f - T_0)$$

$$+ mc(T_f - T_i) = 0 \text{ ou } (m_0 + \mu) c_0 (T_f - T_0) + mc(T_f - T_i) = 0$$

de capacité thermique
 C_0 et Temp: T_0

$$\Rightarrow mc(T_f - T_i) = -(m_0 + \mu) c_0 (T_f - T_0)$$

$$\Rightarrow c = \frac{-(m_0 + \mu) c_0 (T_f - T_0)}{m (T_f - T_i)}$$



solide masse m ,
capacité c , Temp T

Remarque : Détermination de la valeur en eau du calorimètre
Système {calorimètre+eau}

Premier principe révisité :

$$\Delta H = Q_p$$

système calorifuge : $Q_p = 0$

phase condensée $\Delta H = C \Delta T$

$$C_{\text{eau}} = m_0 c_0$$

$$C_{\text{cal}} = \rho C_0$$

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

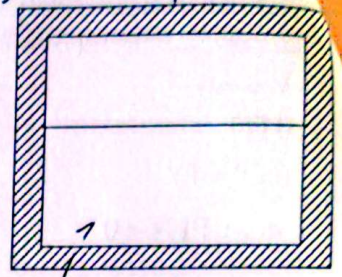
$$= m_0 c_0 (T_f - T_0) + \rho C_0 (T_f - T_1)$$

$$\Rightarrow \rho C_0 (T_f - T_1) = m_0 c_0 (T_f - T_0)$$

$$\rho = \frac{m_0 (T_f - T_0)}{T_f - T_1}$$

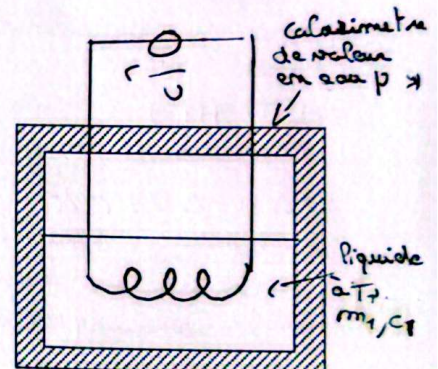
$$\rho = \frac{m_0 (T_f - T_0)}{T_f - T_1}$$

calorimètre
provis à Temp T_1



eau chaude (m_0, c_0, T_0)

+ valeur en eau: capacité
du calorimètre = C_0 avec
comme coeff prop de masse
d'eau ρ



3.) Méthode électrique

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

Système {calorimètre+liquide}

on chauffe jusqu'à T_2 pendant τ

deuxième principe révisité :

$$\Delta H_{\Sigma} = Q_p \quad (\text{car la résistance n'est pas dans le système})$$

phase condensée $\Delta H = C \Delta T$

$$Q_p = P \times \tau$$

$$= R I^2 \tau$$

$$= \frac{U^2}{R} \tau$$

$$\Delta H_{\Sigma} = m_1 c_1 (T_2 - T_1) + \rho C_0 (T_2 - T_1)$$

$$\Rightarrow m_1 c_1 (T_2 - T_1) + \rho C_0 (T_2 - T_1) = \frac{U^2}{R} \tau$$

$$\Rightarrow c_1 = \frac{U^2 \tau - \rho C_0 (T_2 - T_1)}{R m_1 (T_2 - T_1)}$$

Δ : système {Résistance + calorimètre + liquide}

$$\Delta H_{\Sigma} = Q_p + W_{\text{autres}}$$

$$Q_p = 0$$

$$W_{\text{autres}} = 0$$

$$W_{\text{autres}} = W_{\text{elec}}$$

RQ: importante:

Pour des phases condensées si il n'y a pas de chgt
d'état on peut utiliser le premier principe

$$\Delta U = W + Q \quad \text{car } W = - \int P_{\text{ext}} dV = 0 \quad \text{si } V = \text{const}$$

VIII Applications aux différentes transformations

1.) Cas particuliers

• Transfo isochore: $V = \text{cst}$

$$\Rightarrow \delta W_p = 0$$

et $W_p = 0$

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

$$\Rightarrow Q_V = \Delta U \text{ à } V \text{ cst}$$

• Transfo isobare:

syst en contact avec ext

$$P_{\text{ext}} = \text{cst}$$

$$W_p = - \int_{E1}^{EF} P_{\text{ext}} dV$$

$$= - P_{\text{ext}} (V_2 - V_1)$$

1^{er} principe révisité:

$$Q_p = \Delta H \quad \Delta H_{\text{p}}$$

• Transfo isobar:

$$P = \text{cst} \Rightarrow \text{quasistat et meca réversible}$$

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

1^{er} principe révisité:

$$Q_p = \Delta H$$

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

a) Transformation isotherme

$$T = \text{cst}$$

 $\Rightarrow$ quasistat et meca réversible

gaz parfait

$$W_p = - \int_{E1}^{EF} P dV$$

$$\text{Or } PV = nRT$$

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

$$W_p = - \int_{E1}^{EF} \frac{nRT}{V} dV \quad \downarrow T = T_0 = \text{cst}$$

$$= - nRT_0 \int \frac{dV}{V}$$

$$= - nRT_0 \left[\ln V \right]_{V_1}^{V_2}$$

$$W_p = - nRT_0 (\ln V_2 - \ln V_1)$$

$$= - nRT_0 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$P_1 V_1 = nRT_0$$

$$P_2 V_2 = nRT_0$$

$$\Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$\Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$W_p = - nRT_0 \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

 $U(T)$ pour un gp $\Rightarrow \Delta U = 0$ pour isotherme.

$$1^{\text{er}} \text{ principe } \Delta U = W + Q = 0$$

$$\Rightarrow Q = -W.$$

b) Transformation adiabatique réversible

pour un gaz parfait

syst {m moles de GP} fermé

Transfo adiabatique: $Q=0$ Réversible: équilibre thermo $\forall t$ $\hookrightarrow$ équilibre interne et avec l'ext $\forall t$ $\Rightarrow$ transfo quasistatique et meca réversible ($P=P_{ext}$ eq meca avec l'ext $\forall t$). $\delta W_p = -P dV$ travail des forces de pression $dU = \delta W + \delta Q$ 1^{er} principeoù $\delta Q = 0$ (adiabatique)où $\delta W = \delta W_p$ (pas d'autre travail)

$$\Rightarrow \delta W = -P dV$$

gaz parfait: $U(T)$

$$\Rightarrow C_V = \frac{dU}{dT}$$

$$\Rightarrow dU = C_V dT$$

1^{er} principe:

$$\Rightarrow C_V dT = -P dV$$

$$GP: C_V = \frac{mR}{\gamma-1}$$

$$PV = mRT$$

$$\Rightarrow P = \frac{mRT}{V}$$

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

$$\Rightarrow \int \frac{dT}{T} = -(\gamma-1) \int \frac{dV}{V} \quad \text{on cherche une primitive}$$

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

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

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

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

$$\Rightarrow T V^{(\gamma-1)} = \text{cst}_2 \quad \text{ou } \ln_2 = \exp \text{ cst}$$

Pour la transfo adiabatique réversible d'un GP.
Hyp: système fermé et γ cst

Lois de Laplace en Variable (T, V) En Variable (P, V) eq du GP

$$PV = mRT \Rightarrow T = \frac{PV}{mR} \Rightarrow \frac{PV}{mR} \times V^{(\gamma-1)} = \text{cst}$$

$$\textcircled{3} \Rightarrow PV^\gamma = \text{cst}_3 \quad (\text{HYP}) \quad \text{Lois de Laplace}$$

En Variable (T, P)

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

$$\textcircled{3} \Rightarrow P \left(\frac{mRT}{P} \right)^\gamma = \text{cst}_2$$

$$\Rightarrow P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cst}_3 \quad \text{HYP.}$$

$$dU = C_V dT \quad \text{pour un gaz parfait}$$

$$\Rightarrow \Delta U = C_V \Delta T \quad \text{pour } C_V \text{ cst}$$

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

$$\text{adiabatique } Q=0 \Rightarrow W = \Delta U = C_V \Delta T$$

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).

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

Propriété

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

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

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

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

Zone du chgt d'état

ds le diagramme (P, T) on se place

sur une courbe de chgt d'état

d'éq^{il} P(T)

fluide qq: $f(P, V, T) = 0$

$$H(P, V, T) \rightarrow H(T, P)$$

→ P(T) → H(T) l'aus d'un chgt d'état.

enthalpie massique ds la phase I (g), (s), (l)

$$h_I = \frac{H_I}{m_I} \leftarrow \text{J} \leftarrow \text{kg}$$

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

Zone du chgt d'état, le système est en contact avec l'ext de pression ext ⇒ Transf. membran entre 2 eq mce

1^{er} principe de thermodynamique : $\Delta H = Q_P$

$$\Rightarrow \Delta h = \frac{\Delta H}{m} = \frac{Q_P}{m}$$

Pour un chgt d'état :

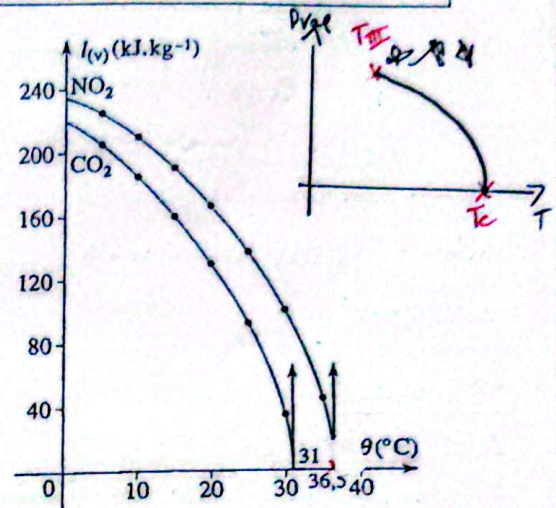
$$\Delta h_{I,II} = q_{P,I,II} = \ell_{I,II}(T)$$

Pour un système diphasé :

$$\Sigma = \{m_I, m_{II}\}$$

$$H_\Sigma = H_I + H_{II}$$

$$\text{on } x_I = \frac{m_I}{m}, x_{II} = \frac{m_{II}}{m}$$



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

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

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

$$= (x_I h_I + x_{II} h_{II}) m$$

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

chgt d'état :

$$EI: x_{Ii} \quad x_{Ii}$$

$$EF: x_{If} \quad x_{If}$$

à T = ext (chgt d'état assez lent au contact de l'atm à T_{ext} ext)

$$\Delta H_\Sigma = H_{\Sigma f} - H_{\Sigma i}$$

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

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

$$= m(x_{II f} - x_{II i})(h_{II} - h_I)$$

où m = ext (système fermé)

$$h_I(T), h_{II}(T)$$

$$h_{II} - h_I = \Delta h_{I,II}$$

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

système : {gaz}

transfo : on ouvre le robinet

$$EF : V_f = V_1 + V_2$$

système : fermé (délimité par la 2^e compartiment)
isolé (pas de chaleur échange : paroi adiabatique)

$$Q = 0$$

↳ Transfo adiabatique.

Transfo non quasi-statique

$$W_p = - \int p_{ext} dV \text{ où } p_{ext} = p \text{ du vide}$$

$$\Rightarrow W_p = 0$$

1^{er} principe :

$$\Delta E_{c, macro} = 0 \text{ pour } EI \text{ et } EF$$

$$\Delta E_{p, ext} = 0 \quad (\text{système globalement au repos})$$

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

La détente est "isoénergétique"

$$U_{EI} = U_{EF}$$

On a pas $U = \text{cté}$ $\forall t$

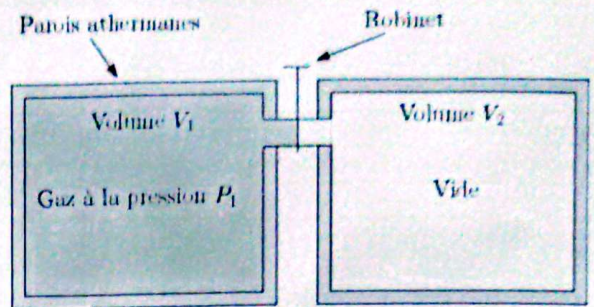
La transfo n'est pas quasi-statique

$$\text{Pour 1 GP } U(T) \Rightarrow T_{EI} = T_{EF}$$

mais la transfo n'est pas isotherme
on a pas $T = \text{cté}$ $\forall t$

Cas réel (exp) :

on observe un léger refroidissement
(dans l'expérience)



RQ : autre définition de système :

$\Sigma = \{\text{gaz} + \text{vide}\}$ délimité par la surface interne aux 2 compartiments

système globalement au repos :

$$\Delta E_{c, macro} = 0$$

$$\Delta E_{p, ext} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta U_{\Sigma} = W + Q$$

paroi rigide $W = 0$

calorifuge $Q = 0$

$$\Rightarrow \Delta U_{\Sigma} = 0$$

U est extensive et additive

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

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

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.

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.