

Chapitre II : Le premier Principe de la thermodynamique

02.2024



Dr : Zouaoui Rabah Mourad

Table des matières



Objectifs	3
Introduction	4
I - Chapitre II : Premier principe de la thermodynamique	5
1. Notation	5
1.1. Énergie interne (U)	5
1.2. La Chaleur (Q)	6
1.3. Le travail (W)	7
2. Principe	8
2.1. Énoncé du 1er principe de la thermodynamique	8
3. Application du premier principe au gaz parfait : La détente de Joule Gay-Lussac	9
4. Énergie interne d'un gaz parfait	9
5. La fonction enthalpie	10
5.1. Propriétés de l'énergie interne	10
5.2. Notion d'enthalpie	10
5.3. La détente de Joule Thomson	11
5.4. Enthalpie d'un gaz parfait	11
6. Capacités thermiques	12
6.1. Capacités thermique d'un gaz parfait	12
6.2. Pour une transformation isobare ($P = \text{cste}$)	13
6.3. Relation entre C_p et C_v (relation de MAYER)	13
6.4. coefficient de Laplace (ou adiabatique)	13
7. Calorimétrie	14
7.1. Principe général	14
7.2. Détermination de la capacité thermique massique d'un liquide chauffé par effet de Joule	16
7.3. Capacité thermique des solides : méthode de mélanges	16
8. Principaux travaux et transferts thermiques	16
8.1. Évolution isochore réversible ($V = \text{cste}$)	16
8.2. Évolution isobare réversible ($P = \text{cste}$)	17
8.3. Évolution isotherme réversible ($T = \text{cste}$)	18
8.4. Évolution adiabatique réversible du gaz parfait (Lois de Laplace)	18
8.5. Évolution irréversibles	19
Conclusion	20

Objectifs

L'objectif du cours sur le premier principe de la thermodynamique est de fournir une compréhension approfondie des concepts fondamentaux de la thermodynamique et de la manière dont ils s'appliquent aux systèmes physiques.

Introduction



La thermodynamique est une branche fondamentale de la physique qui étudie les transferts d'énergie et les transformations de la matière à l'échelle macroscopique. Elle joue un rôle essentiel dans de nombreux domaines, tels que l'ingénierie, la chimie, les sciences de l'environnement et les sciences de la vie. Le premier principe de la thermodynamique, également connu sous le nom de principe de conservation de l'énergie, est au cœur de cette discipline. Il énonce que l'énergie totale d'un système isolé reste constante, et que les transferts d'énergie se font sous forme de travail ou de chaleur.

différentes, toutefois complémentaires ;

La thermodynamique phénoménologique ou (classique) qui s'appuie sur des considérations (*macroscopiques*). C'est elle qui nous intéresse essentiellement dans ce cours.

La thermodynamique statique qui centrée sur des considérations moléculaires ou (*microscopique*) et qui utilise le calcul des probabilités. Elle cherche à établir les principes fondamentaux, et comprendre le comportement de la matière du point de vue des échanges thermodynamique.

La thermodynamique elle sert, par exemple à :

- prévoir les conditions dans lesquelles différents états physiques ou différentes substances chimiques sont en équilibre ;
- prévoir les conditions dans lesquelles une réaction évolue spontanément
- permettre de juger la qualité de production dans un procédé industriel et des améliorations possibles ;
- Elle est également nécessaire pour le calcul d'avant-projet d'un nouveau dispositif industriel....

Chapitre II : Premier principe de la thermodynamique

I

Le but de la thermodynamique est l'étude des propriétés des systèmes et leurs évolutions en fonction des échanges d'énergie avec le milieu extérieur.

Un système peut échanger de la masse et de l'énergie avec le milieu extérieur, alors son état thermodynamique change par gain ou par perte de masse ou d'énergie. On dit que le système subit une transformation qui entraîne une variation des variables d'état.

Chaque système a un certain contenu en énergie sous forme d'énergie mécanique (cinétique ou potentielle) à l'échelle microscopique.

1. Notation

Considérons un système d'énergie totale $E = E_m + U = E_c + E_p + U$, capable d'échanger de l'énergie avec le milieu extérieur sous forme du travail mécanique W et du transfert thermique Q .

Par convention :

- W ou $Q > 0 \Rightarrow$ l'énergie correspondante est effectivement reçue.
- W ou $Q < 0 \Rightarrow$ l'énergie correspondante est effectivement cédée au milieu extérieur.

1.1. Énergie interne (U)

Les particules (les atomes, les molécules,...etc) à l'échelle microscopique sont toujours animées de mouvements incessants et aléatoires (agitation moléculaire); dite vibration pour les solides et agitation thermique pour les liquides et les gaz.

A ces mouvements microscopiques est associé de l'énergie cinétique E_{c_i} pour chaque particule. De plus, entre ces atomes peuvent exister des forces d'interaction (attraction et répulsion) aux quelles on associe une énergie potentielles E_{p_i} pour chaque particule.

A l'échelle microscopique, l'énergie interne (U) du système est définie comme la somme algébriques des énergies cinétiques E_{c_i} et potentielles E_{p_i} de toutes les particules formant le système.

$$U = \sum_{i=1}^n EC_i + \sum_{i=1}^n Ep_i$$

1.1.1. Propriétés de l'énergie interne

A l'équilibre thermique, l'énergie interne (U) :

- C'est une énergie exprimée en Joule [J] ou en [cal].
- Elle a une valeur bien définie.
- C'est une fonction d'état (qui ne dépend que l'état thermodynamique initial et final).

L'énergie interne caractérise le niveau énergétique du système thermodynamique. L'énergie interne d'un système peut varier suite à des échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Les énergies sont principalement échangées sous forme *de chaleur (Q) et de travail (W)*.

1.2. La Chaleur (Q)

a chaleur est une forme spéciale de l'énergie :

- C'est une énergie exprimée en [J] ou en k[cal].
- Elle est échangée à l'échelle microscopique sous forme désordonnée par agitation moléculaire (c'est-à-dire par choc entre les molécules en mouvement).
- Elle s'écoule toujours d'une source chaude vers une source froide.
- La chaleur n'est pas une fonction d'état, c'est-à-dire dépend du chemin suivi.

On peut définir deux types de chaleurs distinctes:

- Chaleur sensible (Elle est liée à une variation de température (ΔT) du système à la suite d'un réchauffement ou d'un refroidissement de ce dernier).
- Chaleur latente (Elle est proportionnelle à la quantité de matière (masse ou nombre de moles).

1.2.1. Chaleur sensible définition

Elle est liée à une variation de température (ΔT) du système à la suite d'un réchauffement ou d'un refroidissement de ce dernier. Elle est proportionnelle à la quantité de la matière (masse ou nombre de moles) et à la différence de température (ΔT).

Pour une transformation infinitésimale: $dQ = m C dt$ ou $dQ = n C dt$

Où :

m : La masse de la matière du système.

n : Le nombre de moles du système.

C : La capacité calorifique massique ou molaire de la matière exprimée respectivement en [J. Kg⁻¹. K⁻¹] ou [J. mol⁻¹. K⁻¹]. Elle peut être à *pression constante (Cp)* ou à *volume constant (Cv)*

Pour une transformation finie :

$$Q = \int_1^2 dQ = \int_1^2 mcdT = mc \int_1^2 dT = mc(T_2 - T_1) = mc \Delta T$$

Si on considère que la capacité calorifique du système est indépendante de la température. Dans le cas contraire, $C = f(T)$ on aura :

$$Q = \int_1^2 dQ = \int_1^2 m c dT = c \int_1^2 m dT$$

On remplace la formule de la capacité puis on fait l'intégrale complète.

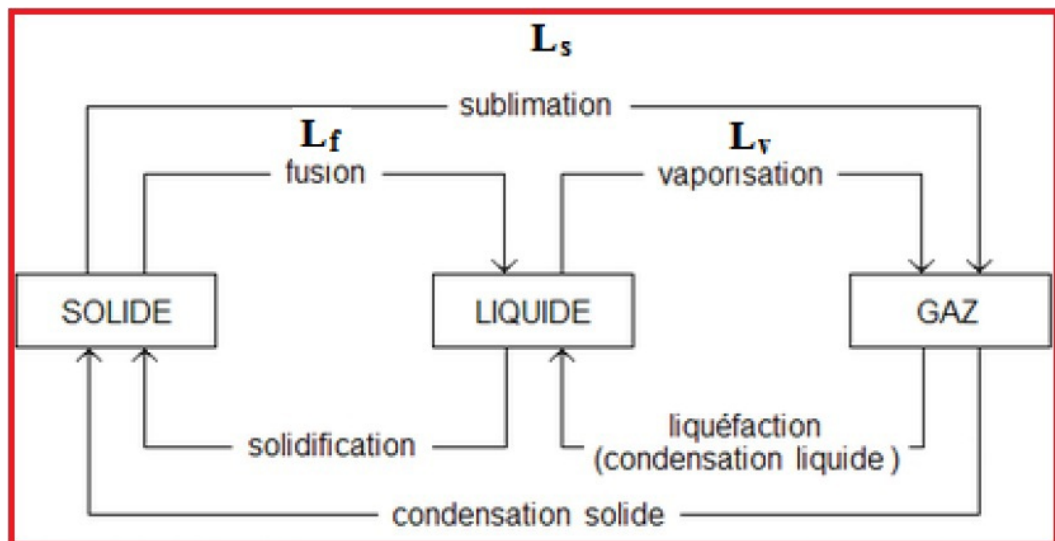
1.2.2. Chaleur latente définition

La quantité de chaleur latente est la chaleur nécessaire pour qu'une quantité de matière puisse changer son état physique à une température constante. Elle est proportionnelle à la quantité de matière (masse ou nombre de moles) et la valeur de la chaleur latente liée à ce changement d'état physique.

$$Q = m \cdot L \text{ ou } Q = n \cdot L$$

Pour chaque type de matière, il existe trois types de chaleurs latentes liées aux six changements d'état physiques (L_s , L_v et L_f). Où

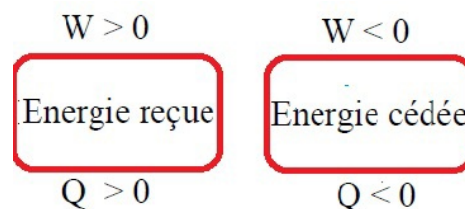
L_s , L_v ou L_f : est la chaleur massique ou molaire associée respectivement à une *sublimation*, *vaporisation* ou *fusion*.



Différents types de transformations d'états physiques de matière

Convention du signe d'énergie

- Les énergies (W , Q) reçues par le système sont > 0 (positives) et affectées de signe (+).
- Les énergies (W , Q) cédées par le système sont < 0 (négatives) et affectées de signe (-).



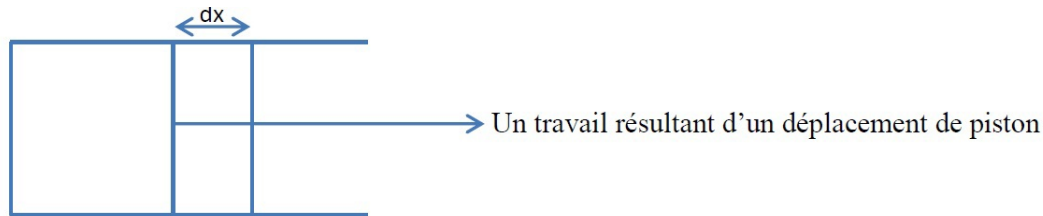
Convention du signe d'énergie

1.3. Le travail (W)

Le travail est une autre forme d'énergie (énergie mécanique) :

- C'est une énergie exprimé en [J] ou en [cal].
- A l'échelle microscopique; c'est une énergie échangée de façon ordonnée (grâce au déplacement par exemple d'un piston qui imprime une certaine direction aux atomes.
- Ce n'est pas une fonction d'état.

Le travail résulte le plus souvent d'une variation de volume d'un système *déformable* (non rigide), par exemple le cas du déplacement d'un piston. On parle alors de travail défini par :



On définit la pression exercée par une force (F) sur la surface (S) du piston par : $P = F/S$;

Donc le travail exercé sur ce piston est la force (F) par un déplacement (dx):

$$dW = F \cdot dx = P \cdot S \cdot dx = P \cdot S \cdot \frac{dV}{S} = P \cdot dV \quad ; \quad dW = P \cdot dV \quad \text{en [N.m] ou [J]}$$

D'où le travail élémentaire est défini par la relation :

$$dW = -P \cdot dV$$

2. Principe

Le premier principe de la thermodynamique dit aussi principe de conservation d'énergie stipule que :

- L'énergie du système se conserve en cours des transformations du système (c'est-à-dire, ne se dégrade pas
- L'énergie du système est seulement transformée d'une forme d'énergie en une autre forme (équivalence des formes d'énergie).
- L'énergie d'un système isolé reste constante ($\Delta U = 0$).
- L'énergie d'un système non isolé peut varier par suite d'échange d'énergie (Q , W) avec le milieu extérieur, alors le système évolue d'un état d'équilibre initial (1) à un autre état d'équilibre final (2); on dit que le système a subi une transformation.
- La variation d'énergie interne du système en cours d'une transformation est égale à la somme algébrique des énergies échangées $W + Q$.
- L'énergie interne du système varie donc pendant la transformation entre l'état (1) et l'état (2):

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int dW + \int dQ = w + Q$$

2.1. Enoncé du 1er principe de la thermodynamique

La somme algébrique du travail (W) et de la chaleur (Q) échangés par le système avec le milieu extérieur est égale à la variation (ΔU) de son énergie interne.

- Cette variation est indépendante de la nature des transformations, c'est-à-dire du chemin suivi par cette transformation.
- Cette variation *ne dépend que* de l'état initial (1) et de l'état final (2).

- En d'autres termes, l'énergie interne est une *fonction d'état*, sa variation ne dépend pas du chemin suivi par la transformation.

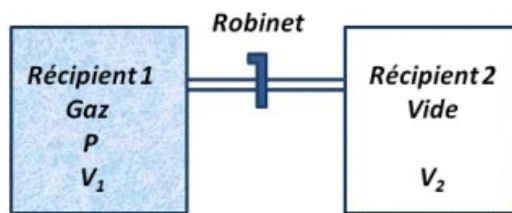
Le premier principe de la thermodynamique s'annonce comme suit :

« Au cours d'une transformation quelconque d'un système non isolé, la variation de son énergie interne est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, par transfert thermique (chaleur) et transfert mécanique (travail) ».

3. Application du premier principe au gaz parfait : La détente de Joule Gay-Lussac

Deux récipients, noté (1) et (2), de volumes respectifs V_1 et V_2 sont reliés par un tube fin muni d'un robinet initialement fermé. Le récipient (1) contient un gaz parfait sous la pression p ; le récipient (2) est vide.

Les parois sont rigides et parfaitement calorifugées (isolées).



Détente de Joule Gay-Lussac

Lorsqu'on ouvre le robinet, le gaz du récipient (1) s'écoule dans le récipient (2) : on parle de "*détente dans le vide*".

L'évolution est irréversible.

Les parois sont rigides et calorifugées \Rightarrow le gaz ne reçoit ni travail ni transfert thermique du milieu extérieur ($W = 0$ et $Q = 0$).

Nous constatons que l'évolution se fait à T constante car la vitesse des particules du gaz ne change pas.

L'application du 1er principe de la thermodynamique au gaz étudié conduit à :

$$\Delta U = w + Q_V = 0 \quad (1)$$

(1) premier loi de joule \rightarrow L'énergie interne U d'un gaz parfait ne dépend que la température

Remarque

La 1ère loi de Joule (à $T_{\text{constante}}$; $\Delta U = 0$) est vérifiée notamment pour les gaz parfaits.

4. Énergie interne d'un gaz parfait

L'énergie interne est une fonction d'état et sa différentielle totale est exacte.

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

L'étude de la détente de Joule Gay-Lussac montre que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température, ainsi :

$$dU = C_V \cdot dT,$$

en intégrant on obtient :

$$\Delta U = C_V \cdot \Delta T.$$

On définit pour une mole, la capacité thermique (calorifique) molaire à Vconstant :

$$C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$$

Elle est exprimée en $J.K^{-1}.mol^{-1}$, n est la quantité de matière du gaz ;

On définit pour 1 kg, la capacité thermique (calorifique) massique (ou chaleur massique) à Vconstant :

$$C_{V,m} = \frac{C_V}{m}$$

Elle est exprimée en $J.K^{-1}.kg^{-1}$, m est la masse du gaz.

5. La fonction enthalpie

La fonction enthalpie désignée par la lettre (H) correspond à l'énergie totale d'un système thermodynamique. Elle comprend l'énergie interne (U) du système, à laquelle est additionné le travail que ce système doit exercer contre la pression extérieure pour occuper son volume. L'enthalpie est un potentiel thermodynamique. Il s'agit d'une fonction d'état qui est une grandeur extensive.

L'enthalpie est couramment utilisée lors de l'étude des changements mettant en jeu l'énergie d'un système dans de nombreux processus chimiques, biologiques et physiques. La variation d'enthalpie correspond à la chaleur absorbée (ou dégagée), lorsque le travail n'est dû qu'aux forces de pression. Dans ce cas, la variation d'enthalpie est positive ou négative dans le cas où la chaleur est libérée

L'enthalpie (H) est définie par la relation suivante: $H = U + PV$

5.1. Propriétés de l'énergie interne

- C'est une énergie exprimée en [Joules] ou en [calories].
- C'est aussi une fonction d'état, comme l'énergie interne.

5.2. Notion d'enthalpie

Dans le cas d'une évolution isobare (évolution à p constante), la variation de pression du système est nulle $\Rightarrow dp = 0$, ainsi on peut écrire la variation élémentaire du travail δW sous la forme suivante :

$$\delta W = -p \cdot dV = -(p \cdot dV + V \cdot dp) = -d(p \cdot V)$$

$$\Rightarrow \delta W = -d(p \cdot V)$$

En notant Q_p le transfert thermique reçu à p constante.

L'application du 1er principe permet d'écrire :

$$dU = \delta W + \delta Q_p = -p \cdot dV + \delta Q_p = -d(p \cdot V) + \delta Q_p$$

ainsi :

$$\delta Q_p = dU + d(p \cdot V) = d(U + P \cdot V).$$

La grandeur $H = U + P \cdot V$ est appelée enthalpie du système.

L'enthalpie est une fonction d'état tel que :

$$dH = dU + d(P \cdot V) = \delta W + \delta Q_p + d(P \cdot V) = -pdV + \delta Q_p + pdV + Vdp \text{ et } Vdp = 0, \text{ car il s'agit d'une transformation isobare.} \Rightarrow dH = \delta Q_p$$

En intégrant nous trouvons : $\Delta H = Q_p$

5.3. La détente de Joule Thomson

La détente de joule Thomson est une détente lente (ou une détente freinée), à travers une paroi poreuse.

$Q_p = 0$ car les parois sont calorifugées . L'évolution se fait à T constante.

Ainsi : $\Delta H = Q_p = 0 \Leftrightarrow 2^{\text{ème}} \text{ loi de joule : L'ENTHALPIE (H) D'UN GAZ PARFAIT NE DÉPEND QUE LA TEMPÉRATURE.}$



Remarque

La 2ème loi de Joule (à T constante; $\Delta H = 0$) est vérifiée notamment pour les gaz parfaits.

5.4. Enthalpie d'un gaz parfait

Une variation infinitésimale dH de l'enthalpie qui est une fonction d'état ; est une différentielle totale exacte, exprimée en fonction des variables T et p :

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

- La capacité thermique à p constante exprimée en $J.K^{-1}$ s'écrit : *Equation (1)*.
- L'étude de la détente de joule Thomson montre que l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température, ainsi :

$$dH = C_p \cdot dT,$$

en intégrant on obtient :

$$\Delta H = C_p \cdot \Delta T.$$

On définit également :

- Pour une mole, la capacité thermique molaire à p constante, : *Equation (2)*. Elle est exprimée en $J.K^{-1}.mol^{-1}$, n étant la quantité de matière du gaz.
- Pour 1 kg, la capacité thermique massique à p constante, *Equation (3)*. Elle est exprimée en $J.K^{-1}.kg^{-1}$, m étant la masse du gaz.

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1)$$

$$C_{p,m} = \left(\frac{C_p}{n} \right) \quad (2)$$

$$c_p = \left(\frac{C_p}{m} \right) \quad (3)$$

Enthalpie d'un gaz parfait à pression constant

Exemple

On veut porter un bloc de fer, de masse $m = 100 \text{ g}$, de 20°C à 100°C sous la pression $p = 1,013.105 \text{ Pa}$. Calculer le transfert thermique reçu par ce bloc de fer, sachant que la capacité thermique massique c_p du fer égale à $452 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

Solution

À pression constante, $Q = Q_p = \Delta H$ d'où :

$$Q_p = m \cdot c_p \cdot \Delta T = m \cdot c_p \cdot (T_f - T_i) = 0,1 \times 452 \times (373 - 293) = 3616 \text{ J}.$$

6. Capacités thermiques

- La capacité thermique (ou calorifique) d'un corps est la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter sa température d'un kelvin, elle exprimée en J.K^{-1} .
- La capacité thermique molaire se définit comme la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter d'un kelvin la température d'une mole de quantité de matière du corps. Elle est exprimée en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- La capacité thermique massique se définit comme la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter d'un kelvin la température d'un kilogramme (ou d'1 g) du corps. Elle est exprimée en $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ (ou $\text{J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$).

6.1. Capacités thermique d'un gaz parfait

La capacité calorifique ou thermique massique ou molaire est aussi appelée chaleur massique ou chaleur spécifique. Elle est déterminée par la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever d'un kelvin la température de l'unité de masse d'un système. C'est donc une grandeur intensive qui dépend de la masse du système étudié.

Son unité en système international est le $[\text{J/Kg.K}]$ si elle massique ou bien $[\text{J/mol.K}]$ si elle est molaire.

6.1.1. Pour une transformation isochore ($V = \text{cste}$)

C_v : Capacité calorifique à volume constant.

$$dU = dQ \quad (dV=0, \text{ Donc } dW=0)$$

$$\text{D'où : } \Delta U = Q = m C_v \Delta T = Q_v$$

Ce qui donne $C_V = (dU/dT)_V$

6.2. Pour une transformation isobare ($P = \text{cste}$)

C_p : Capacité calorifique à pression constante.

$$dH = dQ \quad (dP=0, \text{ Donc } dW=0)$$

$$\text{D'où : } \Delta H = \Delta Q = m C_p \Delta T$$

Ce qui donne $C_p = (dU/dT)_p$

6.3. Relation entre C_p et C_v (relation de MAYER)

Relation de Mayer pour 1 mole de gaz parfait:

$$\text{Sachant que : } dH = dU + d(PV)$$

$$\text{Et que : } dH = Q_p = n C_p dT \quad \text{et} \quad dU = Q_v = n C_v dT$$

$$\text{Donc on aura : } n C_p dT = n C_v dT + d(PV)$$

$$\text{Et : } P V = n R T ;$$

$$\text{Donc : } n C_p dT = n C_v dT + d(n R T) = n C_v dT + n R dT$$

$$\text{On aura la relation de MAYER: } \boxed{C_p - C_v = R}$$



Remarque

la relation de Mayer pour n moles de gaz parfaits

$$C_p - C_v = nR$$

6.4. coefficient de Laplace (ou adiabatique)

Nous définissons le coefficient de Laplace (ou adiabatique) qui est le rapport des capacités thermiques (ou des capacités thermiques molaires ou massiques) :

En utilisant la relation de Mayer et le coefficient de Laplace, nous déduisons :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{c_p}{c_v}$$

$$C_v = \frac{n \cdot R}{\gamma - 1} \quad \text{ou} \quad C_{v,m} = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$C_p = \frac{\gamma \cdot n \cdot R}{\gamma - 1} \quad \text{ou} \quad C_{p,m} = \frac{\gamma \cdot R}{\gamma - 1}$$

Fondamental

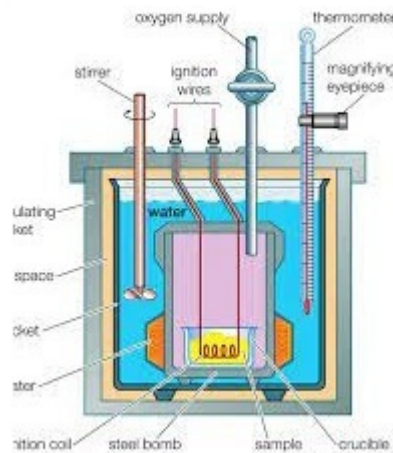
- Pour un gaz parfait monoatomique le coefficient adiabatique $\gamma = 5/3 \approx 1,67$ pour $C_{V,m} = 3/2 \cdot R$ et $C_{p,m} = 5/2 \cdot R$ quelle que soit la température.
- Pour un gaz parfait diatomique le coefficient adiabatique $\gamma = 7/5 \approx 1,4$ pour $C_{V,m} = 5/2 \cdot R$ et $C_{p,m} = 7/2 \cdot R$ à température ambiante (25°C). Ces valeurs peuvent augmenter avec la température.

7. Calorimétrie

Les mesures calorimétriques permettent de déterminer les quantités de chaleurs spécifiques, les chaleurs latentes et les pouvoirs calorifiques. Le principe qui régit la calorimétrie est le principe de l'égalité des échanges de chaleur: quand un système échange de la chaleur avec un autre, et rien que de la chaleur, la quantité de chaleur gagnée ($Q_1 > 0$) par l'un est égale à la quantité de chaleur perdue par l'autre ($Q_2 < 0$). Principe des transformations inverses: la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un système pour le faire passer d'un état 1 à un état 2 est égale à celle qu'il restitue lorsqu'il revient de l'état 2 à l'état 1.

Par contact du mélange de deux corps à des températures différentes, il y a transfert de chaleur: à l'équilibre thermique, les deux corps sont alors à la même température $T_m = T_{eq}$ (température d'équilibre du mélange). Cette température s'obtient à partir du bilan énergétique des deux systèmes.

- La calorimétrie permet la mesure des transferts thermiques. Comme elle permet aussi de mesurer les capacités thermiques, les chaleurs latentes de changement d'état ainsi que les chaleurs de réaction.
- Elle se réalise dans des calorimètres adiabatiques qui sont des enceintes rigides thermiquement isolées (calorifugées).



7.1. Principe général

En appliquant le 1er principe de la thermodynamique au contenu du calorimètre et au vase intérieur nous écrivons :

$$\Delta U = Q + W$$

Cependant, la calorimétrie est réalisée dans une condition particulière où la pression est constante ($p_{constante}$), ainsi la quantité de chaleur mise en jeu est égale à l'enthalpie :

$$\Delta H = Q_p = C_p \cdot \Delta T$$

Pour i échanges thermiques nous écrivons :

$$\Delta H = \sum Q_{p,i} = \sum C_{p,i} \cdot \Delta T = 0$$

Le transfert thermique $Q_p = 0$ si le calorimètre est parfaitement calorifugé (isolé), autrement dit aucun échange énergétique n'a lieu avec le milieu extérieur.

Remarque

Lors du calcul, Il faut tenir compte de la capacité thermique du vase intérieur car le calorimètre et ses accessoires participent aux échanges thermiques.

Exemple : Détermination de la capacité thermique d'un calorimètre

Un calorimètre supposé parfaitement isolé contient une masse $m = 200$ g d'eau à température d'équilibre $\theta = 24,9$ °C. Nous ajoutons une masse $m' = 157$ g d'eau initialement à la température $\theta' = 80,0$ °C. Un nouvel équilibre s'établit à $\theta_f = 45,7$ °C.

Déterminer la capacité thermique du calorimètre C_{cal} .

Donnée : capacité thermique massique de l'eau $c_{p,eau} = 4185 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Solution

L'intérieur du calorimètre est initialement à la température θ .

Il n'y a pas d'échange thermique avec le milieu extérieur. Il est donc possible d'écrire :

$$\Delta H = \sum Q_{p,i} = \sum C_{p,i} \cdot \Delta T = 0$$

$$\Rightarrow C_{cal} \cdot \Delta T + m \cdot C_{eau} \cdot \Delta T + m' \cdot C_{eau} \cdot \Delta T = 0$$

$$\Rightarrow C_{cal} \cdot (T_f - T_i) + m \cdot C_{eau} \cdot (T_f - T_i) + m' \cdot C_{eau} \cdot (T_f - T_i) = 0$$

$$\Rightarrow (C_{cal} + m \cdot C_{eau}) (\theta_f - \theta) + m' \cdot C_{eau} \cdot (\theta_f - \theta') = 0$$

On déduit la capacité thermique du calorimètre C_{cal} :

$$C_{cal} = \frac{m' \cdot c_{eau} \cdot (\theta' - \theta_f)}{\theta_f - \theta} - m \cdot c_{eau} = \frac{0,157 \times 4185 \times (80 - 45,7)}{45,7 - 24,9} - 0,200 \times 4185 = 246,5 \text{ J.K}^{-1}$$

Remarque

θ est la notation courante de la température en degrés Celsius, T est utilisée pour les températures absolues en kelvin.

Définition : Valeur en eau du calorimètre

Pour prendre en compte les échanges thermiques entre le calorimètre (tous les accessoires du calorimètre) et ce qu'il contient. On introduit ce que l'on appelle la valeur en eau du calorimètre.

Pour un calorimètre possédant une capacité thermique C_{cal} , la valeur en eau (ou équivalent en eau) de ce calorimètre est la masse d'eau fictive μ (en Kg) qui a la même capacité thermique que le calorimètre, tel que :

$$\mu = \frac{C_{cal}}{C_{eau}}$$

Ainsi, la quantité de chaleur reçue par le calorimètre entre un état initial et final est :

$$Q_{cal} = \mu \cdot C_{eau} \cdot (T_f - T_i) = C_{cal} \cdot (T_f - T_i)$$

7.2. Détermination de la capacité thermique massique d'un liquide chauffé par effet de Joule

Le liquide étudié de masse m , de capacité thermique massique c et de température T_i est introduit dans un calorimètre de capacité thermique C_{cal} puis chauffé par effet de Joule au moyen d'un conducteur ohmique de résistance R parcouru par un courant d'intensité I pendant une durée de temps t . T_f est la température finale après le chauffage.

A partir de l'équation :

$$\Delta H = Q_p = (m \cdot C_{cal}) \cdot (T_f - T_i) = R \cdot I^2 \cdot t$$

Nous pouvons ainsi déduire la capacité thermique massique c .

7.3. Capacité thermique des solides : méthode de mélanges

Un calorimètre, de capacité thermique C_{cal} contient une masse m_1 d'eau, de capacité thermique massique c_{eau} à la température T_1 .

Nous introduisons un solide de masse m_2 , de capacité thermique massique c_s , initialement à la température T_2 .

Après le mélange la température finale T_f .

En l'absence de tout échange thermique avec l'extérieur ; $\sum Q_{p,i} = 0$. D'où :

$$\Delta H = Q_p = (m_1 \cdot c_{eau} \cdot C_{cal}) \cdot (T_f - T_1) + (m_2 \cdot c_s) \cdot (T_f - T_2) = 0$$

8. Principaux travaux et transferts thermiques

Les transformations réversibles d'un système sont des transformations idéales, et dans les systèmes fermés, la masse de matière peut subir différentes transformations de cette nature.

Dans les paragraphes qui suivent de ce chapitre, on va étudier les quatre transformations (isotherme, isochore, isobare et adiabatique).

L'étude comporte la définition de l'équation d'état qui régit l'évolution, la représentation graphique de cette transformation dans un diagramme de *Clapeyron*, la définition des deux fonctions d'état (énergie interne et enthalpie) et les deux formes de l'énergie (travail et chaleur).

Il existe des transformations réversibles et irréversibles avec différentes constantes.

8.1. Évolution isochore réversible ($V = \text{cste}$)

$$V = \text{constante} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow \delta W = 0 \Rightarrow W = 0$$

Le 1er principe de la thermodynamique conduit à :

$$dU = \delta Q_V$$

Si le gaz est parfait $dU = \delta Q_V = C_V \cdot dT$ en intégrant nous obtiendrons :

$$\Delta U = Q_V = C_V \cdot \Delta T.$$

Soit un gaz supposé parfait et enfermé dans une enceinte rigide non déformable ($dV=0$).

L'équation d'état d'un gaz parfait : $P V = n R T$; donc :

$$\text{Etat initial (1)} : P_1 V_1 = n R T_1$$

$$\text{Etat final (2)} : P_2 V_2 = n R T_2$$

Puisque : $V = \text{cste}$, donc : $dV = 0$ ($V_1 = V_2$), on aura : $\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$ Loi de Gay-Lussac

• Calcul du travail (W):

$$dW = -P \cdot dV \Rightarrow W_{12} = -\int_1^2 P dV = 0 \Rightarrow W_{12} = 0$$

• Calcul de quantité de chaleur (Q):

$$dU = dQ + dW$$

$$\Delta U = Q_{12} + W_{12} = U_2 - U_1 = m C_v \Delta T ; \text{ donc : } Q_{12} = m C_v \Delta T = Q_v$$

• Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie :

$$\Delta U = Q_{12} + W_{12} = m C_v (T_2 - T_1) = Q_v$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = m C_p (T_2 - T_1) = Q_p$$

8.2. Évolution isobare réversible ($P = \text{cste}$)

Lors d'une évolution réversible d'un état initial de volume V_A à un volume V_B :

$$\delta W = -p dV \Rightarrow W = -p \cdot (V_B - V_A)$$

Le transfert thermique se déduit de du 1er principe $Q_p = \Delta U - W$, ou à partir de la variation d'enthalpie ΔH tel que $Q_p = \Delta H = C_p \cdot \Delta T$.

Soit un gaz supposé parfait et enfermé dans une enceinte à volume déformable, il subit une transformation à pression constante.

L'équation d'état d'un gaz parfait : $P V = n R T$; donc :

Etat initial (1) : $P_1 V_1 = n R T_1$

Etat final (2) : $P_2 V_2 = n R T_2$

Puisque : $P = \text{cste}$ donc ; $dP = 0$ et $P_1 = P_2$, on aura : $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$ **Loi de Charles**

• Calcul du travail (W):

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV = -P \int_1^2 dV = -P (V_2 - V_1)$$

$$W_{12} = -P_1 (V_2 - V_1) = -P_2 (V_2 - V_1) \text{ Ou bien :}$$

$$W_{12} = -P (V_2 - V_1) = -(P_2 V_2 - P_1 V_1) = -(nRT_2 - nRT_1)$$

$$W_{12} = -n R (T_2 - T_1)$$

• Calcul de quantité de chaleur (Q):

$$dH = dU + d(PV) = dQ - PdV + PdV + VdP$$

$$Q_{12} = \Delta H = Q_p = m C_p (T_2 - T_1)$$

• Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie :

$$\Delta U = Q_{12} + W_{12} \text{ Donc : } \Delta U = m C_v (T_2 - T_1) \text{ Et : } \Delta H = m C_p (T_2 - T_1)$$

8.3. Évolution isotherme réversible (T= cste)

À T constante, de l'état initial A à l'état final B; la pression p et le volume V sont liés par la loi de Boyle-Mariotte

Soit un gaz supposé parfait qui subit une transformation à température constante

Etat initial (1) : $P_1 V_1 = n R T_1$ Avec : $T_1 = T_2$; donc : $P_1 V_1 = P_2 V_2$

Etat final (2) : $P_2 V_2 = n R T_2$

Donc, l'équation d'état des isothermes est :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \dots = P_n V_n = PV = \text{cste} \text{ **Loi de -Boyle-Mariotte**}$$

• Calcul du travail :

$$W_{12} = - \int_1^2 P dV = - \int_1^2 n R T \frac{dV}{V} = -n R T \int_1^2 \frac{dV}{V} = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{12} = n R T \ln \frac{V_1}{V_2} = n R T \ln \frac{P_2}{P_1}$$

• Calcul de quantité de chaleur :

$$T = \text{cste} ; U = f(T) ; \text{ donc : } \Delta U = 0 ; \text{ donc : } Q_{12} = W_{12} = n R T \ln \frac{P_1}{P_2}$$

• Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie :

$$\begin{matrix} \Delta U = 0 \\ \Delta H = 0 \end{matrix} \text{ car } \begin{matrix} \Delta U = f(T) \\ \Delta H = f(T) \end{matrix}$$

8.4. Évolution adiabatique réversible du gaz parfait (Lois de Laplace)

Une évolution est dite adiabatique lorsque que $Q = 0$ (ou $\delta Q = 0$).

Soit un gaz supposé parfait qui subit une transformation adiabatique (isentropique) c'est-à-dire sans changement de quantité de chaleur.

Récapitulons:

Lors d'une évolution **adiabatique réversible (isentropique)**, un gaz parfait suit les **lois de Laplace** :

- En variables T et V : $T.V^{\gamma-1} = \text{Constante}$;
- En variables p et V : $p.V^{\gamma} = \text{Constante}$;
- En variables T et p : $T^{\gamma}.p^{1-\gamma} = \text{Constante}$.

• Calcul du travail :

$W_{12} = \frac{n R T_2 - n R T_1}{(\gamma - 1)} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{(\gamma - 1)}$	<u>Remarque :</u> <i>Cette relation est démontrée quelle que soit la nature de l'évolution (réversible ou irréversible).</i>
--------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

• Calcul de la quantité de chaleur : $Q_{12} = 0$

• Calcul de l'énergie interne et l'enthalpie :

$$\Delta U = n C_v (T_2 - T_1) = W_{12} \quad \Delta H = Q_p = n C_p (T_2 - T_1)$$

$$a: \frac{C_p}{C_v} = \gamma ; \text{ alors } C_p = \gamma C_v$$

$$\text{Donc ; } \Delta H = \gamma n C_v (T_2 - T_1) = \gamma \Delta U$$

8.5. Évolution irréversibles

Lors d'une évolution irréversible d'un un gaz parfait:

Cas TRANSFORMATIONS irréversibles :

Conséquences pour les 4 transformations de base :

- **Transformation isochore ($W_{12} = 0$) :** alors $\Delta U = Q_{12} + 0$ et $\Delta U = m.C_v. \Delta T$
 $\Rightarrow Q_{12} = m.C_v. \Delta T$

➤ $\Delta U = m.C_v. \Delta T$

➤ $Q_{12} = m.C_v. \Delta T$

➤ $W_{12} = 0$

- **Transformation isobare ($W_{12} = -P.\Delta V$) :** On a alors $\Delta U = Q_{12} + W_{12}$

$$\Rightarrow m.C_v. \Delta T = m.C_p. \Delta T - P. \Delta V$$

➤ $\Delta U = m.C_v. \Delta T$

➤ $Q_{12} = m.C_p. \Delta T$

➤ $W_{12} = -P. \Delta V$

Conclusion



Le premier principe de la thermodynamique, également connu sous le nom de loi de conservation de l'énergie, établit que l'énergie ne peut ni être créée ni détruite, mais seulement convertie d'une forme à une autre. Ce principe est essentiel pour comprendre le fonctionnement des systèmes thermodynamiques, y compris les calorimètres. Un calorimètre est un dispositif utilisé pour mesurer les changements d'énergie thermique dans un système. Il est principalement utilisé pour mesurer la chaleur échangée lors de réactions chimiques ou de processus physiques. Le calorimètre permet de quantifier la variation de chaleur d'un système en mesurant les changements de température qui se produisent lorsqu'il est en contact avec le système. Le fonctionnement d'un calorimètre repose sur le premier principe de la thermodynamique. Lorsqu'un système subit un processus, il peut échanger de l'énergie thermique avec son environnement. Le calorimètre est conçu de manière à minimiser les échanges d'énergie avec l'extérieur, de manière à ce que la quantité d'énergie thermique échangée avec l'environnement soit négligeable par rapport à celle échangée avec le système étudié. En mesurant les changements de température du calorimètre, on peut déterminer la quantité de chaleur échangée avec le système. Cela permet de calculer la variation d'énergie interne du système, conformément au premier principe de la thermodynamique.

En conclusion, le premier principe de la thermodynamique est fondamental pour comprendre le fonctionnement des calorimètres. Ces derniers permettent de mesurer les variations d'énergie thermique dans un système en minimisant les échanges avec l'environnement. Grâce à ces mesures, il est possible de quantifier la chaleur échangée lors de réactions chimiques ou de processus physiques, en accord avec le premier principe de la thermodynamique.