

Premier principe de la thermodynamique - Énergie interne et conservation de l'énergie

1. Premier principe de la thermodynamique	1
2. Énergie interne	3
3. Transformation monobare ou isobare - Enthalpie	5
4. Premier principe et gaz parfait	8
5. Calculs de transferts thermiques	12
6. Calorimétrie	14
7. Transitions de phase et premier principe	16

I. Premier principe de la thermodynamique

1) Énoncé

ϕ PRINCIPE:

À tout système thermodynamique, on associe une fonction d'état appelée énergie interne, notée U et vérifiant:

1. U est une *grandeur extensive*
2. La variation d'énergie totale dans un système est la somme des échanges énergétiques:

$$\Delta(U + E_m) = Q + W$$

2) Forme intégrale ou différentielle

L'énoncé au-dessus est la forme intégrale du premier principe: on étudie la différence entre un état A et un état B :

$$\begin{aligned}\Delta(U + E_m) &= Q + W \\ \Leftrightarrow (U + E_m)(B) - (U + E_m)(A) &= Q + W \\ \Leftrightarrow U(B) + E_m(B) - (U(A) + E_m(A)) &= Q + W\end{aligned}$$

Il existe aussi une version différentielle qui observe les changements infinitésimaux d'énergie:

$$d(U + E_m) = \delta Q + \delta W$$

Φ Note:

On étend juste les définitions qu'on a vu avec l'énergie mécanique à l'énergie totale d'un système.

Φ Note:

Comme en mécanique, la variation d'énergie totale « ne dépend pas du chemin suivi », mais les transferts d'énergie en eux-mêmes si.

3) Interprétation

Premièrement, l'énergie interne est une fonction d'état, et ne dépend donc que de l'état à un moment donné, et pas des transformations qui ont été appliquées jusqu'à ce moment. (C'est la notion « d'indépendance du chemin suivi »)

✓ Tip:

Peut être pratique si:

- On étudie une transformation qui fait passer d'un état A à un état B
- Le calcul de la variation de cette transformation est très compliqué
- Une autre transformation nous permet d'arriver à l'état B et est plus simple à calculer

On peut alors calculer la variation de cette transformation pour connaître la valeur de l'énergie interne en B .

Deuxièmement, l'énergie interne est extensive. On peut donc découper un système en sous-systèmes, résoudre l'énergie interne pour chacun des sous-systèmes, puis faire la somme pour trouver l'énergie interne totale,

Troisièmement, ce principe traduit la **conservation de l'énergie**. À condition d'être un système fermé (de ne rien échanger avec l'extérieur), l'énergie totale reste constante.

4) Quelques cas particuliers

a) Système isolé

Un système est isolé s'il n'y a aucun transfert énergétique.

$$\begin{cases} Q = 0 \\ W = 0 \end{cases} \Rightarrow \Delta(E_m + Q) = 0$$

b) Systèmes à énergie mécanique constante

La majorité des systèmes rencontrés seront dans ce cas. On aura alors:

$$\Delta U = W + Q$$

On différencie encore deux cas particuliers.

- Dans le cas où $W = 0$, si le seul travail présent est celui des forces de pression, on peut alors affirmer que toutes les transformations sont *isochores*.
(On ne peut pas l'affirmer directement si par exemple une autre force compense le travail des forces de pression)
- Dans le cas où $Q = 0$, toutes les transformations seront *adiabatiques*.

II. Énergie interne

1) Expression générale

On a besoin de deux variables intensives pour décrire l'état d'un système.

L'énergie interne U étant une fonction d'état, elle peut obligatoirement s'exprimer à l'aide des deux variables intensives choisies.

Dans le cas de l'énergie interne, on choisit d'utiliser le volume V et la température T :

$$U(V, T)$$

Φ Note:

On comprend la logique: la température est liée aux transferts thermiques, et on a exprimé le travail des forces de pression avec un dV .

Une variation de volume impliquera une variation d'énergie interne.

De ce fait, en dérivant U , on va avoir:

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

2) Gaz parfait - 1^{ère} loi de Joule

On dit qu'un système vérifie la **première loi de Joule** si son énergie interne ne dépend **que** de la température.

Par exemple, on avait parachuté l'énergie interne d'un gaz parfait *monoatomique* comme étant:

$$U = \frac{3}{2}nRT$$

L'énergie interne ne dépendant que de la température, les gaz parfaits monoatomiques respectent la première loi de Joule.

Φ Note:

Les gaz parfait non-monoatomiques la respecte aussi, avec:

$$U = C_V T \text{ avec } C_V \geq \frac{3}{2}nR$$

3) Capacité thermique à volume constant C_V

La **capacité thermique à volume constant** (aussi appelée **capacité thermique isochore**) est une grandeur extensive définie pour n'importe quel système par:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Elle représente la chaleur absorbée par le système à volume constant rapportée à la variation de température de la transformation.

En reprenant la dérivée de l'énergie interne au-dessus, on a:

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

Dans un système vérifiant la première loi de Joule, l'énergie interne ne dépend que de la température, donc pour T fixé:

$$U(V, T) = \text{constante} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \Rightarrow dU = C_V dT$$

Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique:

$$U = \frac{3}{2}nRT$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}nR$$

Dans le cas d'un gaz parfait non-monoatomique:

$$U = AT \text{ avec } A \geq \frac{3}{2}nR \text{ donc } C_V \geq \frac{3}{2}nR$$

!! Caution:

La capacité thermique isochore n'est défini qu'à **volume constant**. Elle ne permet pas de calculer l'énergie interne quand le volume change.

△ Warn:

Dans le cas général, la capacité thermique isochore est une fonction $C_V(n, V, T)$ dépendant de la quantité de matière, du volume, et de la température.

Les gaz parfaits sont un cas spécifique où elle ne dépend que de la quantité de matière.

4) Cas des gaz réels - Modèle de Van der Waals

Dans un autre modèle, on utilise l'expression correspondante. On se place dans le modèle de Van der Waals pour un gaz monoatomique:

$$U = \frac{3}{2}nRT - \frac{n^2a}{V}$$

(On rappelle le modèle de Van der Waals)

$$\left(P + \frac{n^2a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$$dU = \frac{3}{2}nR dT + \underbrace{\frac{n^2a}{V^2} dV}_{\text{vient du terme: } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}$$

On constate que l'énergie interne dans le modèle de Van der Waals ne dépend que d'un des paramètres en plus du modèle: la pression moléculaire.

5) Énergie interne des phases condensées - Capacité thermique

Pour modéliser les phases condensées, on utilise le modèle des fluides incompressibles.

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

L'énergie interne est donc proportionnelle à la température:

$$U = CT$$

Dans le cas des solides, $C = 3nR$

III. Transformation monobare ou isobare - Enthalpie

Dans le cas des transformations monobares et isobares, on définira une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie.

1) Transfert thermique et transformation monobare ou isobare

Une manière de calculer les transferts thermiques est d'utiliser le premier principe: on sait calculer la différence d'énergie interne ΔU , et la différence de travail ΔW , et on a alors:

$$\Delta Q = \Delta U - \Delta W$$

Φ Note:

On devra alors calculer le travail des forces de pression. Il serait pratique de pouvoir calculer les transferts thermiques directement.

Dans le cas d'une transformation isochore, $W = 0$ et on a:

$$\Delta U = \mathcal{W} + Q = Q$$

Dans le cas d'une transformation monobare, $P_{\text{ext}} = c^{\text{te}}$ et on a:

$$\begin{aligned} P_{\text{init}} &= P_{\text{ext}} \text{ et } P_{\text{fin}} = P_{\text{ext}} \\ W &= -P_{\text{ext}}(V_{\text{fin}} - V_{\text{init}}) \\ &= -P_{\text{fin}} V_{\text{fin}} + P_{\text{init}} V_{\text{init}} \\ &= -\Delta(PV) \end{aligned}$$

Par le premier principe : $\Delta U = W + Q$

$$\begin{aligned} \Delta U &= -\Delta(PV) + Q \\ \Rightarrow Q &= \Delta(U + PV) \end{aligned}$$

Cas de la transformation isobare: on sait que la transformation est quasistatique, et que la pression P du système reste constante. Donc:

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV \approx -P dV$$

Comme P est constante, on peut la rentrer dans la différentielle:

$$\begin{aligned} \delta W &= -d(PV) \\ dU &= \delta W + \delta Q = -d(PV) + \delta Q \\ \delta Q &= dU + d(PV) = d(U + PV) \end{aligned}$$

✓ Tip:

Le raisonnement pour les deux transformations est plutôt proche, mais dans le cas d'une transformation isobare, l'égalité est vraie à *chaque instant* (et en différentielle), alors que l'égalité est intégrale pour une transformation monobare (ne marche que pour les Δ)

2) Enthalpie

On définit l'enthalpie H (en joules) par:

$$H = U + PV$$

L'enthalpie s'exprime uniquement avec des variables d'état. C'est donc une fonction d'état.

Ainsi, comme pour l'énergie interne:

- Les variations d'enthalpie ne dépendent pas du chemin suivi. (On utilise donc un Δ et un d).
- H est une grandeur extensive car somme de U et de PV (grandeurs extensives)

3) Seconde loi de Joule

Un système respecte la **seconde loi de Joule** si son enthalpie ne dépend que de la température.

Dans le cas des gaz parfaits, $PV = nRT$ ne dépend que de la température, et l'énergie interne ne dépend que de la température par première loi de Joule, donc les gaz parfaits respectent la seconde loi de Joule.

4) Capacité thermique à pression constante

On repart de l'expression de H qu'on différentie:

$$\begin{aligned} H &= U + PV \\ dH &= dU + P dV + V dP \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + P dV + V dP \end{aligned}$$

On regarde ce qui se passe dans un système à énergie mécanique constante (donc $dU = \delta Q + \delta W$) et d'une transformation quasi-statique (donc $\delta W = -P_{\text{ext}} dV \approx -P dV$):

$$dU = \delta Q - P dV$$

En substituant:

$$dH = \delta Q + V dP$$

Φ Note:

Je ne comprends pas à quoi ces calculs servent. Ils sont vrai, mais c'est tout.

L'enthalpie est une fonction d'état, on peut donc tout aussi bien la définir en fonction de la température et de la pression:

$$H(T, P)$$

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

On définit la **capacité thermique à pression constante** (aussi appelée **capacité thermique isobare**) par:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

Et on note donc:

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

Φ Note:

Et comme pour l'énergie interne, dans un système qui vérifie la seconde loi de joule, $dH = C_P dT$

5) Remarque sur les capacités thermiques

On définit les capacités thermiques par des dérivés de grandeurs extensives:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \text{ et } C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

Ce sont donc des grandeurs extensives aussi. On peut dès lors en déduire des grandeurs intensives: Les **capacités thermiques massiques** et les **capacités thermiques molaires**:

$$\text{Capacité thermique massique: } c_V = \frac{C_V}{m} \text{ et } c_p = \frac{C_p}{m}$$

$$\text{Capacité thermique molaire: } c_{V,m} = \frac{C_V}{n} \text{ et } c_{p,m} = \frac{C_p}{n}$$

Φ Note:

Il n'y a pas de convention sur les notations des capacités thermiques massiques et molaires. On a ici mis un m pour indiquer la capacité thermique molaire, mais ce ne sera généralement pas le cas. Faire attention aux notations de l'énoncé et aux unités !

6) Fluides réels

Super paragraphe très informatif

7) Cas des phases condensées

On reprend la définition de l'enthalpie:

$$H = U + PV$$

Les phases condensées sont incompressibles, donc le volume reste constant.

Loi empirique: dans les phases condensées, $PV \ll U$, donc $H \approx U$ et $dH \approx dU$

Donc:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \approx \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$
$$C_P \approx C_V$$

On appelle donc $C = C_P = C_V$ la **capacité thermique** de la phase condensée.

IV. Premier principe et gaz parfait

1) Relation de Mayer

✓ Tip:

La démonstration des relations suivantes seront souvent demandées en début d'exo.

On part de la définition de l'enthalpie:

$$H = U + PV$$

Or, dans un gaz parfait, $PV = nRT$, donc:

$$H = U + nRT$$
$$H(T) = U(T) + nRT$$
$$dH = dU + nR dT$$

Par la première et seconde loi de Joule:

$$C_P dT = C_V dT + nR dT$$
$$dT(C_P - C_V - nR) = 0$$

Cette relation est valide pour toute la variation dT (qui est non nulle). On en déduit la **relation de Mayer**, qui lie les capacités thermiques:

$$C_P - C_V = nR$$

On peut l'exprimer avec les capacités thermiques massiques:

$$c_P - c_V = \frac{nR}{m} = \frac{R}{M} \text{ avec } M \text{ la masse molaire du système}$$

Ou molaires:

$$c_{P,m} - c_{V,m} = R$$

2) Coefficient γ - Expression des capacités thermiques

Les capacités massiques, qu'elles soient à pression constante ou à volume constant, ne sont pas indépendantes (on peut en exprimer une en fonction de l'autre)

On définit γ le rapport entre les deux capacités thermiques:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{c_P}{c_V} = \frac{c_{P,m}}{c_{V,m}}$$

En utilisant la relation de Meyer:

$$\begin{aligned}C_p - C_v &= nR \\ \gamma &= \frac{C_p}{C_v} \Rightarrow C_p = \gamma C_v \\ (\gamma - 1)C_v &= nR \\ \Rightarrow C_v &= \frac{nR}{\gamma - 1} \text{ ou } C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}\end{aligned}$$

On est bien d'accord, On en déduit également:

$$\begin{aligned}C_{v,m} &= \frac{R}{\gamma - 1} \\ C_{p,m} &= \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \\ c_v &= \frac{R}{M(\gamma - 1)} \\ c_p &= \frac{\gamma R}{M(\gamma - 1)}\end{aligned}$$

✓ Tip:

Vu qu'elles sont liées par les relations de Meyer, γ suffit à caractériser les capacités thermiques. Souvent, on nous donnera seulement la valeur de γ d'un gaz parfait.

3) Cas d'une transformation adiabatique et quasistatique

Dans le cas d'une transformation adiabatique, on a par définition:

$$\delta Q = 0$$

En reportant dans l'expression du premier principe:

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

Or, dans le cas du gaz parfait:

$$W = \Delta U = C_v \Delta T = \frac{nR \Delta T}{\gamma - 1} = \frac{\Delta(nRT)}{\gamma - 1} = \frac{\Delta(PV)}{\gamma - 1} \text{ par loi des gaz parfaits}$$

Or, quand on avait calculé les travaux des forces de pression pour une transformation polytropique d'ordre k , on avait trouvé que:

$$W = \frac{\Delta(PV)}{k - 1}$$

On en déduit que la transformation est polytropique d'ordre γ (raisonnement douteux).

Cette relation nous permet d'éliminer différentes expressions comme constantes. On part de PV^γ constante. Par loi des gaz parfaits,

$$PV = nRT$$

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

On substitue (on ignore nR qui est constant):

$$P \frac{T^\gamma}{P^\gamma} = P^{1-\gamma} T^\gamma \text{ constante et } \frac{T}{V} V^\gamma = TV^{\gamma-1} \text{ constante}$$

$$C_V dt = -P dV$$

Comme gaz parfait:

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

donc

$$C_V \frac{dT}{T} = -nR \frac{dV}{V}$$

$$C_V \ln t = -nR \ln V + \text{constante}$$

Qu'on peut écrire sous la forme:

$$\ln T^{C_V} V^{nR} = \text{constante}$$

$$T^{\frac{nR}{\gamma-1}} V^{nR} = \text{constante}$$

d'où

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante}$$

△ Warn:

Ces relations nécessitent de nombreuses hypothèses:

- La transformation est adiabatique
- La transformation est quasistatique
- Le système étudié est un gaz parfait (on oublie les fluides incompressibles)

Les 3 lois de Laplace en résumé

$$PV^\gamma = c^{\text{te}}$$

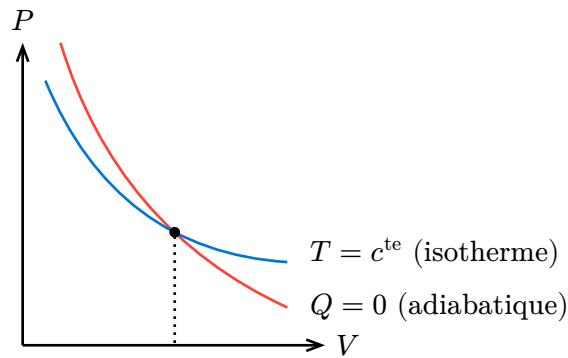
$$P^{1-\gamma} T^\gamma = c^{\text{te}}$$

$$TV^{\gamma-1} = c^{\text{te}}$$

4) Comparaison des pentes des adiabatiques et isothermes dans le diagramme de Watt

On se place le diagramme de Watt: $P = f(V)$

En traçant la pression en fonction du volume d'une transformation adiabatique quasi-statique et d'une transformation isotherme, on obtient deux courbes de la forme:



On cherche à différencier quelle courbe correspond à quelle transformation. On va calculer la dérivée de f en fonction du volume pour les deux transformations pour trouver celle qui est plus pentue.

a) Cas d'une transformation isotherme

Dans le cadre d'une transformation isotherme et d'un gaz parfait: $PV = nRT = c^{te}$

Donc $P = \frac{K_1}{V}$ avec K_1 une constante

$$P = K_1 V^{-1}$$

$$\frac{dP}{dV} = -K_1 V^{-2}$$

b) Cas d'une transformation adiabatique quasi-statique

On étudie une transformation adiabatique sur un gaz parfait, donc les lois de **Laplace** s'appliquent.

$$P = \frac{K_2}{V^\gamma}$$

$$P = K_2 V^{-\gamma}$$

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dV} &= -\gamma K_2 V^{-\gamma-1} \\ &= -\gamma (K_2 V^{-\gamma}) V^{-1} \\ &= -\gamma P V^{-1} \end{aligned}$$

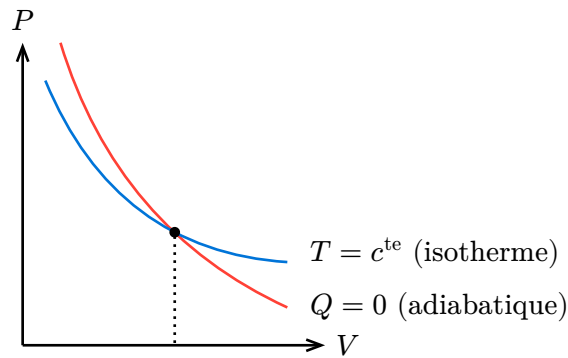
c) Conclusion

Comparons les deux courbes: Si on fait le rapport de la pente de la transformation adiabatique sur la pente de la transformation isotherme:

$$\frac{\left(\frac{dP}{dV}\right)_{\text{adia}}}{\left(\frac{dP}{dV}\right)_{\text{iso}}} = \frac{-\gamma P V^{-1}}{-P V^{-1}} = \gamma > 1$$

Donc la courbe de la transformation adiabatique est plus pentue que celle de la transformation isotherme.

On en déduit:



On est bien d'accord que là on va commencer à être dans la situation où on va tracer des diagrammes, donc donnez un minimum de justification sur les courbes que vous allez tracer. Pas besoin de faire un roman mais dire que la pression est constante et que la droite est horizontale fin il y a besoin d'une demi ligne pour dire ça. Encore une fois pas la peine d'en écrire des tartines mais être concis et précis.

V. Calculs de transferts thermiques

1) Principe

Par le premier principe:

$$\Delta U = Q + W \text{ donc } Q = \Delta U - W$$

Pour calculer le transfert thermique, on calcule ΔU à partir de l'expression de l'énergie interne

En général, on sera dans une des deux situation suivantes:

- Cas d'un gaz parfait:

$$U = C_V T \Rightarrow \Delta U = C_V \Delta T$$

- Cas avec un solide ou d'un liquide:

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

Ensuite, on calcule le travail W des forces de pression.

Dans le cas d'une transformation isobare:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + \Delta(PV) \\ &= Q + W + P\Delta(V) \\ &= Q - P\Delta V + P\Delta V \text{ (travail des forces de pression)} \\ &= Q \end{aligned}$$

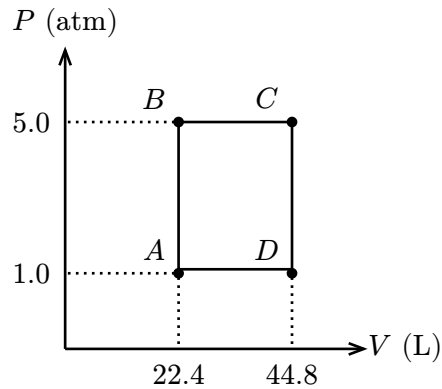
On tient compte du travail de la pression dans la variation d'enthalpie.

2) Exemple

On prend une mole de gaz parfait monoatomique décrivant le cycle suivant:

$$V_A = 22.4\text{L}, P_A = 1 \text{ atm}, P_B = 5 \text{ atm}, V_D = 44.8\text{L}$$

On suppose toutes les transformations quasistatiques.



On est face à un gaz parfaite monoatomique, donc $C_V = \frac{3}{2}nR = \frac{3}{2}R$

a) Nature des transformations

- $A \rightarrow B$ est à volume constant, donc isochore
- $B \rightarrow C$ est à pression constante, donc isobare
- $C \rightarrow D$ est à volume constant, donc isochore
- $D \rightarrow A$ est à pression constant, donc isobare

b) Températures aux différents points du cycle

On applique la loi des gaz parfaits: $PV = nRT \Leftrightarrow T = \frac{PV}{nR}$

Point	P	V	T
A	1	22.4	273
B	5	22.4	1366
C	5	44.8	273
D	1	44.8	546

c) Travail et quantité de chaleur reçue

Les transformations isochores ont un travail nul. Pour les deux autres, elles sont isobares, donc:

$$W_{D \rightarrow A} = P_{A,D}(V_D - V_A)$$

$$W_{B \rightarrow C} = -P_{B,C}(V_C - V_B)$$

$$W = W_{B \rightarrow C} + W_{D \rightarrow A} = -9 \text{ kJ}$$

On a:

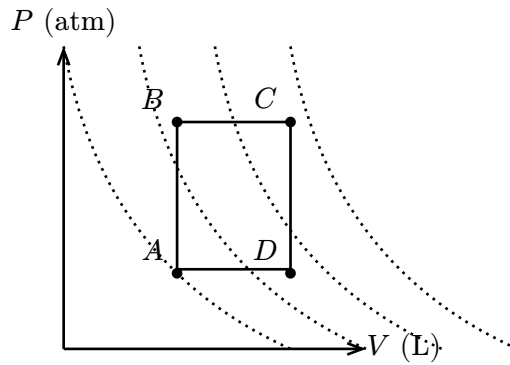
$$Q = \Delta U - W$$

Or on remarque que les transformation suivent un cycle: l'énergie interne reste donc constante. Donc $\Delta U = 0$. On en déduit:

$$Q = -W = 9 \text{ kJ}$$

d) Variation d'énergie interne la plus grande au cours du cycle

On trace l'isotherme des transformation aux différentes température:



On a:

$$\Delta U_{\max} = C_V(T_{\max} - T_{\min}) = C_V(T_C - T_A) = 30.6 \text{ kJ}$$

e) Échange de quantités de chaleurs

$$\Delta U_i = \varphi_i + W_i$$

$$\begin{aligned} Q_i &= \Delta U_i - W_i \\ &= C_V(T_{\text{if}} - T_i) - W_i \end{aligned}$$

$$Q_{A \rightarrow B} = C_V(T_B - T_A) - W_{AB} = 13.7 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} Q_{B \rightarrow C} &= C_V(T_C - T_B) - W_{BC} \\ &= C_B(T_C - T_B) + P_B(V_C - V_B) = 28.3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$Q_{B \rightarrow C} = C_P(T_C - T_B) = \Delta H_{BC}$$

$$Q_{C \rightarrow D} = C_V(T_D - T_C) - W_{CD} = -27.3 \text{ kJ}$$

$$Q_{D \rightarrow A} = C_V(T_A - T_D) - W_{DA} = C_P(T_D - T_A) = -5.7 \text{ kJ}$$

VI. Calorimétrie

1) Définition

On appelle **calorimétrie** la mesure et le calcul de transferts thermiques en l'absence de travail extérieur.

C'est l'aspect expérimental lié à ce qui a été fait auparavant.

2) Calorimètres

L'objectif encore une fois c'est de limiter au maximum les échanges avec l'extérieur. (Transformation adiabatiques)

3) Méthode des mélanges

On mélange de l'eau froide et de l'eau chaude (à deux températures différentes). On met tout ça dans le calorimètre et on attend que ça soit à l'équilibre.

On va considérer le système à pression constante et à phase condensée (volume constant), on a donc $\Delta H = Q$.

On considère c_e la capacité thermique massique de l'eau (on a $C = mc_e$ la capacité thermique de la phase condensée).

Les parois du système sont calorifugées, il n'y a donc pas d'échange avec le milieu extérieur et $Q = 0$.

On découpe le système en deux sous-systèmes: les masses d'eau m_1 et m_2 , à température initiale respective T_1 et T_2 .

Par extensivité, on a:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 \\ &= m_1 c_e (T_{\text{final}} - T_1) + m_2 c_e (T_{\text{final}} - T_2) \\ &= 0 \text{ (car parois calorifugées)}\end{aligned}$$

Ainsi:

$$T_{\text{final}} = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$$

On tient maintenant compte de la capacité thermique du calorimètre. Notre système est donc composé des masses m_1 et m_2 ainsi que du calorimètre. L'entiereté du système reste calorifugé.

Toujours par extensivité:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{\text{cal}}$$

La question est: « quelle température va-t-on utiliser pour le calorimètre? »

En général, on commence par mettre la première masse d'eau dans le calorimètre. On va donc attendre que m_1 et le calorimètre soient en équilibre thermique.

On mesure alors la température pour connaître la température T_1 .

On fait ensuite l'ajout de la masse m_2 à la température T_2 .

La température T_2 sera elle mesurée à l'extérieur du calorimètre.

$$\Delta H = m_1 c_e (T_f - T_1) + C_{\text{cal}} (T_f - T_1) + m_2 c_e (T_f - T_2)$$

Ici, expérimentalement, on mesure m_1 , m_2 , T_1 et T_2 . La seule chose qu'on ne connaît pas, c'est la capacité du calorimètre, qu'on peut donc obtenir:

$$C_{\text{cal}} = -c_e \frac{m_1 (T_f - T_1) + m_2 (T_f - T_2)}{T_f - T_1}$$

En général, plutôt que de calculer la capacité du calorimètre, on utilise plutôt le rapport $\alpha = \frac{C_{\text{cal}}}{c_e}$

Homogénéité: α est une masse. On appelle α la **valeur en eau** du calorimètre.

α représente la masse d'eau qui aurait le même comportement vis-à-vis des échanges thermiques que le calorimètre.

4) Méthode électrique

Il y a aussi la méthode électrique où on plonge une résistance thermique dans l'eau et donc par effet joule de la puissance est délivrée dans l'eau.

Le système n'est pas calorifugé dans le sens qu'on rajoute de l'énergie avec une résistance thermique, il y a donc un échange thermique avec l'environnement extérieur et la transformation n'est pas adiabatique.

Au bilan, comme W et Q jouent le même rôle, le résultat est le même. (par rapport à quoi?)

On met une masse m d'eau dans le calorimètre.

On tient compte de la valeur en eau du calorimètre α .

On rajoute une résistance chauffante qu'on décrit par un transfert thermique

$$Q = \underbrace{RI^2}_{\substack{\text{Puissance thermique} \\ \text{dégagée par} \\ \text{effet Joule}}} \Delta t$$

✓ Tip:

On a:

$$RI^2 = \frac{U^2}{R} = UI$$

Pour connaître la puissance ajoutée dans le calorimètre, il suffit de mesurer l'intensité et la tension parcourant la résistance.

$$\Delta H = Q$$

$$\Delta H = \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{cal}} = (m + \alpha)c_{\text{eau}}(T_f - T_i)$$

Ainsi :

$$(m + \alpha)c_{\text{eau}}(T_f - T_i) = UI\Delta t$$

$$T_f = T_i + \frac{UI\Delta t}{(m + \alpha)c_{\text{eau}}} T(t) = T_i + \frac{UI t}{(m + \alpha)c_{\text{eau}}}$$

L'intérêt de cette méthode, est qu'elle permet de tracer la courbe de la température en fonction du temps. On est sensé obtenir une droite.

Il suffit de déterminer la pente de la droite pour obtenir la valeur de la capacité thermique de l'eau.

VII. Transitions de phase et premier principe

1) Généralisation du théorème des moments

Pour le premier principe, on a introduit deux grandeurs extensives qui sont:

- L'énergie interne U
- L'enthalpie H

On peut généraliser le théorème des moments à toute grandeur extensive:

Si un système est composé de deux phases, respectivement de masse m_1 et m_2 , d'énergie interne U_1 et U_2 et d'enthalpie H_1 et H_2 . On a:

$$U = U_1 + U_2 \text{ et } H = H_1 + H_2$$

$$U = (m_1 + m_2)u = m_1u_1 + m_2u_2$$

En divisant par $m_1 + m_2$:

$$u = \underbrace{\frac{m_1}{m_1 + m_2}}_{\text{titre massique}} u_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} u_2 = x_1 u_1 + x_2 u_2$$

Or, on a :

$$x_1 + x_2 = 1 \Rightarrow x_2 = 1 - x_1$$

Donc:

$$u = x_1 u_1 + (1 - x_1) u_2$$

Ainsi:

$$x_1 = \frac{u - u_1}{u_1 - u_2}$$

On peut faire exactement la même chose sur H :

$$x_1 = \frac{h - h_1}{h_1 - h_2}$$

2) Enthalpie ou chaleur latente de changement d'état

J'ai perdu

Moi aussi

Le changement d'état s'opère toujours à température et à pression constante.

Comme on travaille à pression constante, la grandeur énergétique appropriée est l'enthalpie.

On définit l'**enthalpie de changement de phase** comme étant l'énergie nécessaire pour effectuer le changement de phase de 1kg du corps étudié.

Comme H dépend de la température et de la pression

$$dH = C_p dT$$

$$dH = h_{1 \rightarrow 2} dm$$

los dieciocho mejores peces : <https://www.aquaportail.com/especies/ficha/pez/3923/scomber-japonicus>

Bien évidemment, $H_{1 \rightarrow 2}$ est relié au H_1 et au H_2 utilise dans le théorème des moments.

Si on passe du solide au liquide, on passe du solide saturant au liquide saturant, et on passe de l'enthalpie du solide à l'enthalpie du liquide.