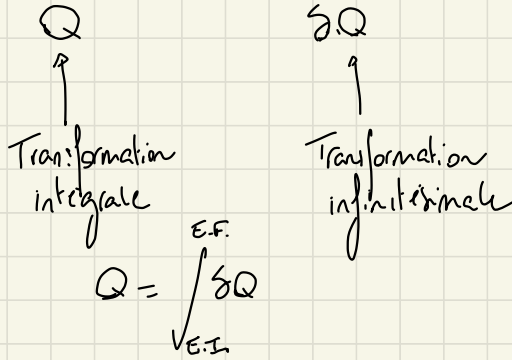


La dernière pas : calorimétrie

ECHANGES DE CHALEUR



$$\delta Q = \begin{cases} C_v dT & \text{par une transformation isochore} \\ C_p dT & \text{pour " " isobare} \end{cases}$$

} CHALEUR SENSIBLE (chgt de temp.)

ou  $\begin{cases} C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \\ C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \end{cases}$

} CAPACITES CALORIFIQUES = CHALEUR SPECIFIQUE

$\delta Q = L$  chaleur latente pour changement phase

les échanges d'énergie existent pour des systèmes simples  
s'opèrent via les échanges :

→ de chaleur (TD2)

→ de travail (des forces de pression)

Concernant les échanges de travail, il s'agit du même travail que celui abordé au lycée :

$$S : W = \int \vec{F} \cdot d\vec{\ell}$$

$$STD-2D : W = \vec{F} \cdot L \cdot \cos \theta$$

En thermo, le travail est celui des forces de pression :

$$F = -P_{\text{ext}} S \quad \text{où } \left\{ \begin{array}{l} S \text{ est la surface} \\ P_{\text{ext}} \text{ la pression} \end{array} \right.$$

En effet,  $P_{\text{ext}}$  peut être tantôt la valeur de la pression du système (transformation **quasi statique**, soit  $P_{\text{ext}} = P$ ), tantôt une autre valeur supposée constante ou déterminée dans un exercice (transformation **brutale** ou **irréversible**).

La dualité  $Q / \delta Q$  est préservée là - aussi :

$$W \quad \swarrow \quad W = \int \delta W \quad \nwarrow \quad \delta W$$

ce n'est pas une différentielle totale exacte

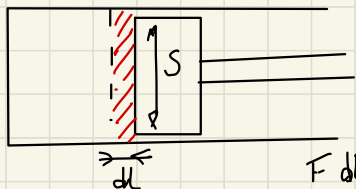
$W$  (comme  $Q$ ) est une grandeur de transformation  
(par opposition à une grandeur d'état)

En résumé :

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

$$\text{où } P_{\text{ext}} = \begin{cases} P & (\text{Q.S.}) \\ P_{\text{ext}} & (\text{brutale}) \\ & \text{à déterminer} \end{cases}$$

$$dV = S dL$$



$$F dL = (-P_{\text{ext}} S) dL = -P_{\text{ext}} (\underbrace{S dL}_{= dV}) = -P_{\text{ext}} dV$$

### EXERCICE 1

Très lentement = transformation quasi-statique

① On prendra donc  $P_{\text{ext}} = P$ .

$$n = 1 \text{ mol}$$

$$P(V-b) = nRT$$

$$\text{E.I.} : (V_i, T_i) = (2V_0, T_0)$$

$$\text{E.F.} : (V_f, T_f) = (V_0, T_0)$$

Transformation isotherme

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV = -P dV \quad \text{Q.S.}$$

$$W = \int_{\text{E.I.}}^{\text{E.F.}} \delta W = \int_{\text{E.I.}}^{\text{E.F.}} (-P dV) = - \int_{\text{E.I.}}^{\text{E.F.}} P dV$$

P

Peut-on exprimer P comme fonction de V

Rappel :  $I = \int_a^b \underbrace{f(x)}_{\text{fonction}} dx$

$W = - \int_{E_f}^{E_f} P(V) dV ?$

$P(V-b) = nRT$

$\Rightarrow P = \frac{nRT}{V-b}$  c'est à dire qu'on a exprimé  $P$  comme une fonction de deux variables :  $V$  et  $T$ .

On utilise la deuxième hypothèse c'est à dire le fait que la transformation est isotherme :  $T = T_0$

$\Rightarrow P = \frac{nRT_0}{V-b}$  qui est bien une fonction d'une seule variable :  $P(V)$

On en déduit :

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P(V) dV$$

$$= - \int_{2V_0}^{V_0} \frac{nRT_0}{V-b} dV$$

$$= - (nRT_0) \int_{2V_0}^{V_0} \frac{1}{V-b} dV$$

où l'intégrale prend la forme :

$$\int \frac{1}{x-b} dx = \left[ \ln(x-b) \right]_-^+$$

On en déduit  $W = - (nRT_0) \left[ \ln(V-b) \right]_{2V_0}^{V_0}$

$$w = nRT_0 \ln \left( \frac{2V_0 - b}{V_0 - b} \right)$$

$$\ln\left(\frac{1}{a}\right) = -\ln a$$

$$\ln(a^n) = n \ln a$$

On reliee un bloc de force:

Pression du gaz dans l'eau  
Pression du gaz dans l'atmosphère  
Poids du piston

$$m \vec{a} = \sum \vec{F}$$

$$\vec{0} = \sum \vec{F}$$

$$P_i S - P_a S - \underbrace{mg + T}_{=0} = 0$$

$$\Leftrightarrow P_i S - P_a S = 0$$

$$\Leftrightarrow P_i - P_a = 0$$

$$\Leftrightarrow \boxed{P_i = P_a}$$

$$P_j S - P_a S - mg = 0$$

$$\Leftrightarrow P_j S = P_a S + mg$$

$$\Leftrightarrow \boxed{P_j = P_a + \frac{mg}{S}}$$

La force de pression de pression extérieure (la pression "vue" par le gaz dans l'enceinte) et donc :

AVANT :  $P_i = P_a$

APRÈS :  $P_j = P_a + \frac{mg}{S}$

QS

$P_{ext} = P$  ou  $P$  varie entre

$P_i$  et  $P_j$  + détail transformation

brutale

$P_{ext} =$  constante à déterminer

$= P_i$  ou  $P_j$

"On coupe le fil"

On choisit de modéliser  $P_{ext}$  par une constante,  $P_j$ , puisque par que l'état final soit un état d'équilibre, l'équilibre mécanique  $P_{ext} = P_j$  doit être atteint

$$\boxed{P_{ext} = P_j = P_a + \frac{mg}{S}}$$

$$\begin{aligned}
 W &= \int_{V_i}^{V_f} (-P_{ext}) dV = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV \\
 &= - \int_{V_i}^{V_f} \left( P_a + \frac{mg}{S} \right) dV = - \left( P_a + \frac{mg}{S} \right) \int_{V_i}^{V_f} 1 \times dV \\
 &= - \left( P_a + \frac{mg}{S} \right) [V]_{V_i}^{V_f}
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow W = - \left( P_a + \frac{mg}{S} \right) (V_f - V_i)$$

$$\Rightarrow W = \left( P_a + \frac{mg}{S} \right) (V_i - V_f)$$

