

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

1. PREMIER PRINCIPE – ÉNERGIE INTERNE

1.1. A la recherche d'un principe de conservation de l'énergie

a) Théorème de l'énergie cinétique

L'énergie cinétique $\mathcal{E}_c = \sum \frac{1}{2}mv^2$ est la forme d'énergie la plus facile à appréhender : c'est l'énergie liée à la vitesse. L'énergie cinétique d'un système est donc une quantité qui varie. Le théorème de l'énergie cinétique nous indique comment :

$$\Delta \mathcal{E}_c (1 \rightarrow 2) = \mathcal{E}_{c2} - \mathcal{E}_{c1} = W_{int} + W_{ext} \neq 0$$

On distingue ici les travaux des actions intérieures et des actions extérieures.

Dans le cas d'un système isolé, $W_{ext} = 0$, il vient :

$$\Delta \mathcal{E}_c (1 \rightarrow 2) = W_{int}^C + W_{int}^D \neq 0$$

On distingue ici les travaux des actions conservatives et des actions dissipatives.

L'énergie cinétique d'un système isolé n'est pas constante.

Rappel : force conservative = force dont le travail est indépendant du chemin suivi, par opposition à une force dissipative.

b) Introduction de l'énergie potentielle

Le travail des actions conservatives s'exprime en fonction de l'énergie potentielle. Un système isolé n'est concerné que par les actions intérieures, et donc l'énergie potentielle interne. On a donc ici :

$$\Delta \mathcal{E}p_{int} = -W_{int}^C$$

Ajoutons cette quantité à la variation d'énergie cinétique d'un système isolé, alors

$$\Delta(\mathcal{E}_c + \mathcal{E}p_{int}) = W_{int}^D \neq 0$$

La quantité $\mathcal{E}_c + \mathcal{E}p_{int}$, qui représente l'énergie mécanique du système isolé, n'est toujours pas constante. ☹ ...

c) Introduction de l'énergie cinétique microscopique

On introduit $\mathcal{E}c\mu$ qui correspond à l'agitation thermique des molécules. Cette énergie est ignorée en mécanique. On montre que

$$\Delta \mathcal{E}c\mu = -W_{int}^D \text{ (justification microscopique)}$$

Signification : si des actions dissipatives travaillent, leur travail est négatif (énergie dissipée). En contrepartie, on observe une augmentation de la température donc une variation positive de l'énergie cinétique microscopique. D'où le signe " - ".

En ajoutant cette quantité à la variation de l'énergie mécanique du système isolé, on obtient :

$$\Delta(\mathcal{E}_c + \mathcal{E}p_{int} + \mathcal{E}c\mu) = 0$$

d'où $\mathcal{E}p_{int} + \mathcal{E}c\mu + \mathcal{E}_c = \text{constante}$ ☺ !

cette quantité se nommant énergie totale ou énergie (tout court) du système isolé.

d) généralisation

Pour utiliser cette fonction dans le cas d'échanges avec l'extérieur, on ajoute $\mathcal{E}p_{ext}$, et on pose :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}p_{int} + \mathcal{E}c\mu + \mathcal{E}p_{ext} + \mathcal{E}c$$

\mathcal{E} est une fonction d'état du système, appelée énergie.

Reprenons le cas du système isolé : on a alors, $\mathcal{E}p_{ext}$ étant nulle, $\mathcal{E} = \text{constante}$

Ce principe de conservation est appelé 1^{er} principe de la thermodynamique.

1.2. Expression du 1^{er} principe pour un système non isolé

On ajoute donc dans notre bilan : $W_{ext} = W_{ext}^C + W_{ext}^D$ et puisqu'on a introduit un terme d'origine microscopique ($\mathcal{E}c\mu$), on distinguera dans W_{ext}^D une partie microscopique notée W et une partie microscopique notée Q donc $W_{ext} = W_{ext}^C + W + Q$

Calculons $\Delta\mathcal{E} = \Delta\mathcal{E}p_{int} + \Delta\mathcal{E}c\mu + \Delta\mathcal{E}p_{ext} + \Delta\mathcal{E}c$

avec $\Delta\mathcal{E}p_{int} = -W_{int}^C$

$$\Delta\mathcal{E}c\mu = -W_{int}^D$$

$$\Delta\mathcal{E}p_{ext} = -W_{ext}^C$$

et $\Delta\mathcal{E}c = \sum W$ (théorème de l'énergie cinétique)

$$= W_{int}^C + W_{int}^D + W_{ext}^C + W + Q$$

On obtient $\Delta\mathcal{E} = W + Q$

Avec W : quantité de travail reçue par le système à sa surface.

C'est une énergie d'origine macroscopique (mécanique et/ou électrique...)

Q : quantité de chaleur reçue par le système.

C'est une énergie d'origine microscopique (thermique)

1.3. Energie interne et premier principe

On distingue dans \mathcal{E} deux termes d'origine interne, indépendant du référentiel d'étude :

$$\mathcal{E}p_{int} \text{ et } \mathcal{E}c\mu$$

On désigne par énergie interne la quantité $\mathcal{U} = \mathcal{E}p_{int} + \mathcal{E}c\mu$ on a alors $\mathcal{E} = \mathcal{U} + \mathcal{E}p_{ext} + \mathcal{E}c$

$$\Delta\mathcal{E} = W + Q \Rightarrow \Delta\mathcal{U} = W + Q - \Delta\mathcal{E}p_{ext} - \Delta\mathcal{E}c$$

Dans le cas fréquent ou $\Delta\mathcal{E}p_{ext} = 0$ (déplacement horizontal dans le champ de pesanteur par exemple) et $\Delta\mathcal{E}c = 0$ (vitesse d'ensemble constante). \mathcal{U} est une fonction d'état et

$$\Delta\mathcal{U} = W + Q \quad (\Delta\mathcal{E}p_{ext} = 0, \Delta\mathcal{E}c = 0) \text{ sous forme élémentaire : } d\mathcal{U} = \delta W + \delta Q$$

Remarque : fonction d'état

\mathcal{U} est une fonction d'état (de même que l'énergie potentielle).

$\mathcal{U}(1)$ est la valeur de cette fonction dans l'état 1.

Lors d'une évolution d'un état à un autre, on parlera de variation d'énergie interne $\Delta\mathcal{U}$.

$d\mathcal{U}$ représente une variation infinitésimale de la fonction \mathcal{U}

$$\Delta\mathcal{U}(1 \rightarrow 2) = \int_1^2 d\mathcal{U} \quad \text{et} \quad \mathcal{U} = \int d\mathcal{U} \quad (\text{pas de bornes} \Rightarrow \text{constante à ajouter})$$

A contrario, W n'est pas une fonction d'état (Q non plus)

L'écriture $W(1)$ n'a pas de sens.

W représente une quantité de travail fournie par une force (point de vue mécanique) ou reçue par le système (point de vue thermodynamique) sur un trajet bien déterminé, ou lors d'une transformation donnée. δW représente une quantité élémentaire (infinitésimale) de travail.

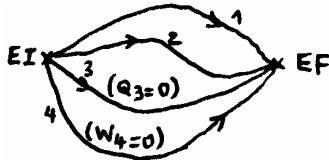
$$W(1 \rightarrow 2) = \int_1^2 \delta W$$

1.4. Conséquences

a) Conséquence principale

Un moteur perpétuel de première espèce (puisant son énergie nulle part) n'existe pas.

b) Equivalence quantitative chaleur – travail



$$\Delta \mathcal{U} = W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = W_3 + Q_3 = W_4 + Q_4$$

c) Transformation cyclique

$$\Delta \mathcal{U}_{\text{cycle}} = W + Q = 0$$

$$W = -Q$$

2. NOTION DE TRAVAIL

Convention de signe : $W_{\text{reçu}} > 0$ $W_{\text{cédé}} < 0$
(on se place toujours du point de vue du système)

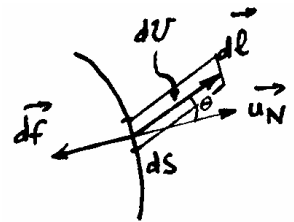
2.1. Travail des forces de pression exercées par l'extérieur

(rôle prépondérant dans la thermodynamique des gaz)

En l'absence de frottement, les forces élémentaires de pression sont de la forme :

$$\vec{df} = -p_e dS \cdot \vec{u}_N$$

\vec{u}_N : vecteur unitaire normal (perpendiculaire) à la surface dS et dirigé vers l'extérieur



Travail élémentaire pour un déplacement \vec{dl} :

$$\delta W = \vec{df} \cdot \vec{dl} = -p_e \underbrace{dS \cdot dl \cdot \cos \theta}_{d\mathcal{V}} \quad \theta = \text{angle}(\vec{u}_N, \vec{dl})$$

$$\Rightarrow \boxed{\delta W = -p_e d\mathcal{V}} \quad \Rightarrow W = - \int p_e d\mathcal{V}$$

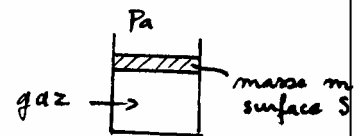
Remarque :

p_e = pression exercée par l'extérieur \neq pression régnant à l'extérieur

Exemple : $p_e = p_a + \frac{mg}{S}$

avec

p_a = pression ambiante

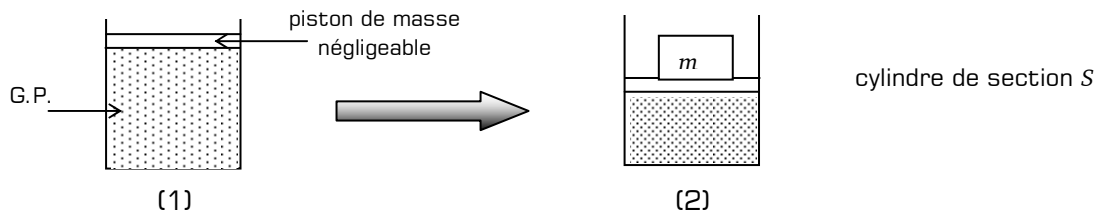


Dans le cas de la transformation d'un système en équilibre mécanique avec l'extérieur, on a à chaque instant $p = p_e$ $\boxed{\delta W_{(p=p_e)} = -p \cdot d\mathcal{V}}$

En particulier $\boxed{\delta W_{\text{rev}} = -p \cdot d\mathcal{V}}$ (transformation réversible)

2.2. Exemples

a) Considérons deux transformations pour aller de 1 à 2 :



Transformation monotherme : $T_e = \text{constante}$

On suppose qu'il n'y a pas de frottement.

◇ 1^{er} transformation : isotherme et quasistatique

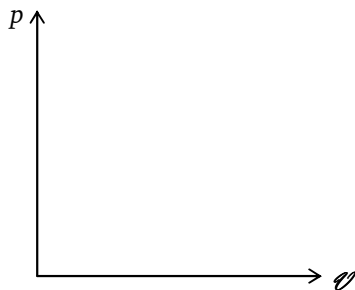
Suppose que l'on fasse varier p_e de façon \approx continue, par apports de masse dm infiniment faibles.

A chaque instant $p = p_e$ et $T = T_e = \text{constante}$

Remarque : pas de frottement + quasistatique \Rightarrow réversible

Isotherme + monotherme \Rightarrow à chaque instant l'équilibre thermique est réalisé. Un équilibre thermique étant généralement long à établir, la transformation est forcément très lente \Rightarrow quasistatique aurait pu être sous-entendu.

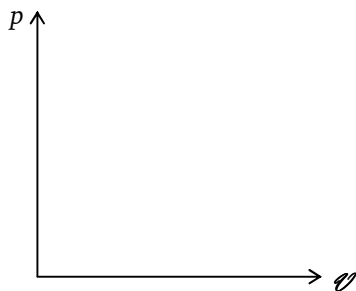
Calculer le travail et visualiser la transformation sur un diagramme de Clapeyron :



◇ 2^e transformation : transformation brutale

On impose instantanément $p_e = p_a + \frac{mg}{S}$

Exprimer le travail et en déduire une transformation imaginaire quasistatique énergétiquement équivalente à représenter sur un diagramme de Clapeyron :

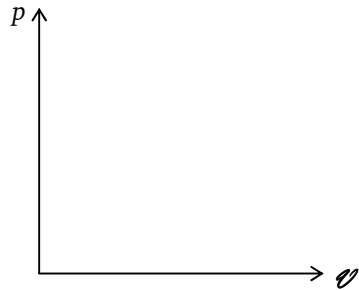


b) Transformation cyclique $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$

$$W_{12} > 0 \quad W_{21} < 0$$

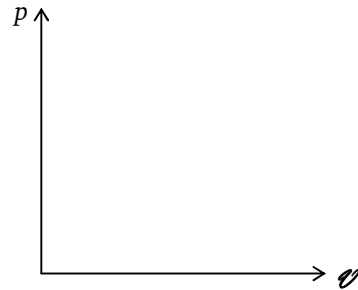
$$W = W_{12} + W_{21} \quad \text{problème : } W > 0 \text{ ou } W < 0 ?$$

Ceci peut se déterminer à partir d'un diagramme de Clapeyron



$$W > 0$$

sens direct sens récepteur



$$W < 0$$

sens rétrograde sens moteur

Remarque : rendement d'un cycle (sens moteur)

$$\eta = \frac{\text{gain}}{\text{dépense}}$$

Dans le cas fréquent où l'on distingue des sources extérieures froides et chaudes

$$\eta = \frac{\text{travail obtenu par l'utilisateur}}{\text{chaleur fournie par les sources chaudes}} = \frac{|W|}{Q_{CH}} = \frac{W}{Q_{CH}}$$

$$\text{or } \Delta \mathcal{U} = 0 = W + Q_{CH} + Q_{FR}$$

$$\eta = \frac{Q_{CH} + Q_{FR}}{Q_{CH}} = 1 + \frac{Q_{FR}}{Q_{CH}}$$

2.3. Autre formes de travail

a) Travail mécanique des actions de frottements (forces, couples)

Si ces actions sont exercées par l'extérieur sur le système, elles s'opposent au mouvement du système.

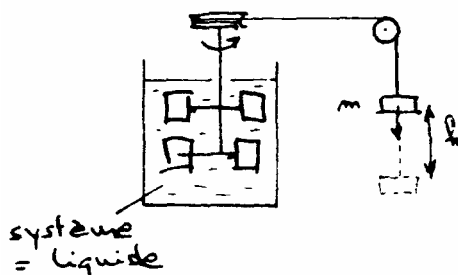
$$\text{Exemple : } \vec{f} = -\lambda \vec{v} \quad \lambda > 0$$

$$\delta W = \vec{f} \cdot \vec{v} dt = -\lambda v^2 dt < 0$$

$W < 0 \quad \forall$ type de frottement subi.

Inversement, si ces actions sont exercées par le système sur l'extérieur, leur travail est reçu : $W > 0$

Exemple : expérience de Joule.



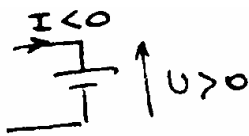
Le travail reçu par le liquide est $W = mgh$, si l'énergie provenant de la chute de la masse m est intégralement transformée en énergie de rotation des palettes.

b) Travail électrique

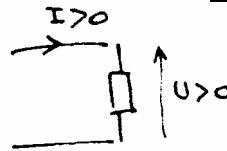
La convention de signe utilisée en thermodynamique pour les échanges d'énergie est compatible avec la convention récepteur utilisée en électricité.

$$W = \int u.i.dt$$

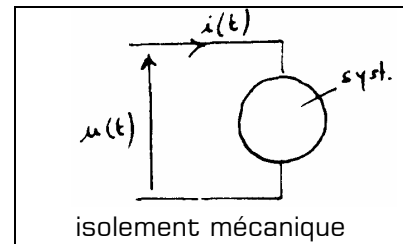
Exemples :



Travail fourni par le générateur $W < 0$



Travail reçu par la résistance $W > 0$



2.4. Cas particulier d'une transformation adiabatique

$$Q = 0 \Rightarrow W = \Delta \mathcal{U} \quad \text{facile quand on connaît } \mathcal{U}$$

3. EXPRESSION DE LA QUANTITE DE CHALEUR REÇUE

Il n'existe pas, comme pour W , d'expression directe de Q valable dans tous les cas. On va relier Q aux variations des fonctions d'état \mathcal{U} et H .

$$H = \mathcal{U} + p\mathcal{V} = \text{enthalpie}$$

3.1. Cas général

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

3.2. Transformation isochore

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

$$\text{D'où } \begin{cases} \delta Q = d\mathcal{U} \\ Q = \Delta \mathcal{U} \end{cases} \quad \mathcal{V} \text{ cst}$$

3.3. Transformation monobare

$p_e = \text{constante}$ (cas fréquent)

On a alors $p_i = p_f = p_e$ a priori $p \neq p_e$ à chaque instant

$$\text{Et } W = -\int p_e d\mathcal{V} = -p_e (\mathcal{V}_f - \mathcal{V}_i)$$

$$\begin{aligned} \text{D'où } Q &= \mathcal{U}_f - \mathcal{U}_i + p_e \mathcal{V}_f - p_e \mathcal{V}_i \\ &= (\mathcal{U}_f + p_e \mathcal{V}_f) - (\mathcal{U}_i + p_e \mathcal{V}_i) \\ &= (\mathcal{U}_f + p_f \mathcal{V}_f) - (\mathcal{U}_i + p_i \mathcal{V}_i) = H_f - H_i \end{aligned}$$

$$Q = \Delta H \quad (p_e = \text{cste})$$

Si de plus l'équilibre mécanique est réalisé à chaque instant, (c'est-à-dire $p = p_e$), la transformation est isobare, et $\delta Q = dH$

$$\begin{cases} \delta Q = dH \\ Q = \Delta H \end{cases} \quad p = p_e = \text{cste}$$

Remarque : on exprimait autrefois les quantités de chaleur en calories : $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$

4. PROPRIETES ENERGETIQUES D'UN GAZ PARFAIT

4.1. Energie interne et enthalpie

a) Energie interne

◇ Gaz parfait monoatomique

On montre que $\mathcal{U} = \frac{3}{2} nRT$ G.P monoatomique

◇ 1^{er} loi de Joule

∀ G.P. $\mathcal{U} = \mathcal{U}(T)$

On pose

$$d\mathcal{U} = C_V(T) dT \quad (\text{G.P.})$$

C_V appelé capacité thermique ou calorifique isochore ($J \cdot K^{-1}$)

G.P. monoatomique $C_V = \frac{3}{2} nR$

G.P. diatomique $C_V = \frac{5}{2} nR$ dans les conditions usuelles

Autres G.P. $C_V > \frac{3}{2} nR$

On définit également :

- la capacité thermique molaire $C_V^M = \frac{C_V}{n} \quad (J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$

- la capacité thermique massique $c_V = \frac{C_V}{m} \quad (J \cdot K^{-1} \cdot \text{kg}^{-1})$

b) Enthalpie

$$H = \mathcal{U} + p\mathcal{V} = \mathcal{U} + nRT \Rightarrow$$

◇ Gaz parfait monoatomique $H = \frac{5}{2} nRT$

◇ 2^e loi de Joule $\forall \text{ G.P. } H = H(T)$

on pose $dH = C_p(T) dT \quad (\text{G.P.})$ C_p = capacité thermique isobare ($J \cdot K^{-1}$)

→ Capacités thermiques isobares molaire et massique C_p^M et c_p

4.2. Relations entre C_p et C_V pour un gaz parfait

$$\diamond H = \mathcal{U} + nRT \Rightarrow \frac{dH}{dT} = \frac{d\mathcal{U}}{dT} + nR$$

$$\Rightarrow \boxed{C_p - C_V = nR} \quad (\text{G.P.}) \quad \text{Relation de Mayer}$$

Autres formulations : $C_p^M - C_V^M = R$; $c_p - c_V = \frac{nR}{m} = \frac{R}{M}$ noté r

◇ On pose $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ coefficient isentropique $\gamma > 1$ $\gamma \approx \text{constante}$

G.P. monoatomique $\gamma = \frac{5}{3}$ air (\approx G.P.) $\gamma = 1.41$

◇ Expressions de C_p et C_V en fonction de γ et R

Vous démontrerez sans difficulté que $C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$ et $C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}$

4.3. Transformation adiabatique réversible : loi de Laplace

$$\text{G.P.} \Rightarrow d\mathcal{U} = C_V dT \quad \text{et} \quad dH = C_p dT$$

$$\text{Réversible} \Rightarrow \delta W = -p d\mathcal{V} \quad \text{adiabatique} \Rightarrow \delta Q = 0$$

$$1^{\text{er}} \text{ principe} \Rightarrow d\mathcal{U} = \delta W + \delta Q = -p d\mathcal{V}$$

$$dH = d\mathcal{U} + d(p\mathcal{V}) = -p d\mathcal{V} + p d\mathcal{V} + \mathcal{V} dp = \mathcal{V} dp$$

$$\text{d'où} \quad C_V dT = -p d\mathcal{V} \quad (1)$$

$$\text{et} \quad C_p dT = \mathcal{V} dp \quad (2)$$

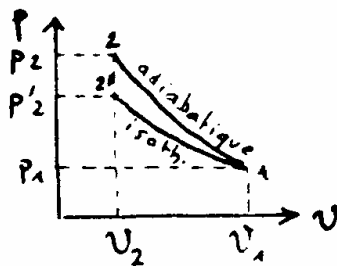
$$(1) \Rightarrow dT = -\frac{p}{C_V} d\mathcal{V} \quad \text{d'où} \quad (2) \Rightarrow \mathcal{V} dp - C_p \left(-\frac{p}{C_V}\right) d\mathcal{V} = 0$$

$$\text{c'est-à-dire} \quad \frac{dp}{p} + \gamma \frac{d\mathcal{V}}{\mathcal{V}} = 0$$

$$\text{intégrons :} \quad \ln p + \gamma \ln \mathcal{V} = \text{constante} \Rightarrow \ln(p\mathcal{V}^\gamma) = \text{constante}$$

$$\boxed{p\mathcal{V}^\gamma = \text{constante}} \quad (\text{G.P. adiab. rev. (ou q-s)}) \quad \text{loi de Laplace}$$

En coordonnées de Clapeyron, comparons les courbes adiabatiques et isothermes d'un gaz parfait :



$$p_1 \mathcal{V}_1^\gamma = p_2 \mathcal{V}_2^\gamma \Rightarrow p_2 = \left(\frac{\mathcal{V}_1}{\mathcal{V}_2}\right)^\gamma p_1$$

Pour une isotherme, nous aurons

$$p'_2 = \frac{\mathcal{V}_1}{\mathcal{V}_2} p_1 < p_2 \quad \text{car} \quad \gamma > 1$$

Autres expressions de la loi de Laplace :

Vous démontrerez facilement que

$$p^{1-\gamma} \cdot T^\gamma = \text{constante} \quad '$$

$$T \cdot \mathcal{V}^{\gamma-1} = \text{constante} \quad ''$$

5. PROPRIETES ENERGETIQUES D'UNE SUBSTANCE QUELCONQUE

5.1. Transformation quelconque

On montre que (conséquence du 2^e principe) :

$$\begin{cases} d\mathcal{U} = C_V dT + (l-p)d\mathcal{V} \\ dH = C_p dT + (h + \mathcal{V})dp \end{cases} \quad C_p, C_V, l, h \quad \text{coefficients calorimétriques}$$

Remarque : dans le cas d'un G.P : $l = p$; $h = -\mathcal{V}$

5.2. Transformations particulières

a) Transformation isochore

$$d\mathcal{V} = 0 \Rightarrow d\mathcal{U} = C_V dT$$

$$\Delta\mathcal{U} = C_V \Delta T \quad (\text{si } C_V \text{ constant})$$

b) Transformation isobare

$$dp = 0 \Rightarrow dH = C_p dT$$

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (\text{si } C_p \text{ constant})$$

5.3. Chaleurs latentes de changement de phase

On appelle chaleur latente de vaporisation d'un corps pur à la température T la variation d'enthalpie de ce corps se vaporisant sous pression constante à la température T . Elle se note L_v . On définit de même les chaleurs latentes molaires L_v^M , pour 1 mole de corps pur) et massiques (l_v , pour 1 kg de ce corps).

On définit d'autre part les chaleurs latentes de fusion L_F , L_F^M , l_F et de sublimation L_S , L_S^M , L_S . Ce sont des quantités positives.

Exemple : pour l'eau entre 100°C ($p = 1,013 \text{ bar}$) et 200°C ($p = 15,7 \text{ bar}$)

$$L_v^M = 45720 - 52,74 \cdot \theta$$

J.mol^{-1} $^\circ\text{C}$

A 100°C ($p = 1,013 \text{ bar}$)

$$L_v^M = 40446 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$l_v = 2247 \text{ J.g}^{-1} \quad (M = 18 \text{ g.mol}^{-1})$$

5.4. Coefficients calorimétriques

a) Capacités thermiques isochore et isobare

Pour une substance quelconque, $C_V = \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial T} \right)_V$ et $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$

Remarque 1 : C_V , C_p dépendent de la température. Toutefois, si ΔT faible, on les considère souvent comme constantes.

Remarque 2 : cas des solides et des liquides : leur volume est suffisamment faible pour qu'en général

$$p \ll \text{soit négligeable devant } \mathcal{U} \Rightarrow \mathcal{U} \approx H \Rightarrow \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial T} \right)_V \approx \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \Rightarrow C_V \approx C_p \text{ de sorte que l'on parle}$$

souvent de capacité thermique C sans préciser s'il s'agit de C_p ou C_V .

◇ Ordres de grandeur des capacités thermiques

- Solides $C_p^M \approx 25 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

<25 pour éléments légers

Exemple : C (diam) : $6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ Al : 23,8 Fe : 25,7 Cu : 24,8

- Liquides $C_p \approx 2 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$

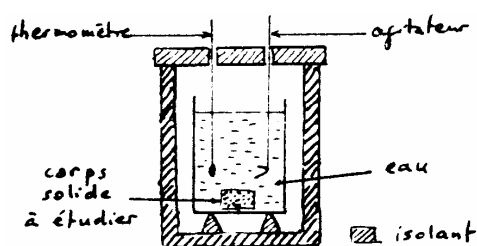
exception l'eau $c_p \approx 4 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ($C_p^M = 70 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

- Gaz pas de règle générale

Exemple : Ar : $C_p^M = 12,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ H_2 : 22

b) Aspect expérimental : calorimétrie

◇ Mesure de la capacité thermique d'un solide par la méthode des mélanges.



Températures	Etat initial	Etat final
calorimètre + eau	T_0	T_f
solide	T_1	T_f

On suppose T_0 , T_1 , T_f suffisamment proches pour que les capacités thermiques puissent être considérées comme constantes.

La transformation est monobare $\Rightarrow \Delta H = Q$

De plus le système (calorimètre + eau + solide) n'échange pas de chaleur avec l'extérieur

$$\Rightarrow Q = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H (\text{calorimètre} + \text{eau} + \text{solide}) = 0$$

$$\Delta H (\text{solide}) = m C_p (T_f - T_i) \quad C_p \text{ est l'inconnue}$$

$$\Delta H (\text{calorimètre} + \text{eau}) = \Delta H (\text{calorimètre}) + \Delta H (\text{eau})$$

$$= (m_{cal} C_{p_{cal}} + m_o C_{p_o}) (T_f - T_o)$$

$= (m_o + m'_o) C_{p_o} (T_f - T_o)$ en posant $m'_o =$ "valeur en eau" du calorimètre, c'est-à-dire la masse d'eau qui aurait la même capacité thermique que le calorimètre ($m'_o C_{p_o} = m_{cal} C_{p_{cal}}$)

$$\Rightarrow m C_p (T_f - T_i) + (m_o + m'_o) C_{p_o} (T_f - T_o) = 0 \quad (\text{On a } C_{p_o} = 4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1} \text{ au voisinage de } 15^\circ\text{C})$$

Ce qui permet de déterminer C_p .

◇ Mesure de la capacité thermique d'un fluide par effet Joule.

On place dans un calorimètre de valeur en eau m'_o une masse m de liquide de capacité thermique inconnue C_p . Dans ce liquide plonge une résistance R connue, de capacité thermique négligeable, traversée par un courant I pendant la durée Δt .

Le système (calorimètre + liquide) reçoit de façon monobare la chaleur $Q = RI^2 \Delta t$ (effet Joule)

$$\Rightarrow \Delta H = (m'_o C_{p_o} + m C_p) (T_f - T_i) = RI^2 \Delta t$$

6. CONCLUSION

◇ Le 1^{er} principe montre que la chaleur est une forme d'énergie équivalente quantitativement au travail.

Le 2^e principe montrera qu'elle diffère des autres formes d'énergie (forme "dégradée")

◇ Le 1^{er} principe permet d'effectuer un bilan d'énergie sur une réaction donnée.

Le 2^e principe permettra de savoir si cette réaction est possible.

◇ Le 1^e principe est un principe de conservation ou d'équivalence.

Le 2^e principe est un principe d'évolution.

7. RESUME

PREMIER PRINCIPE

Cas où $\mathcal{E}_o = \text{cste}$	Cas où $\mathcal{E}_o \neq \text{cste}$
$\Delta \mathcal{U} = W + Q \quad (+W_{\text{ext}}^c)$ $d\mathcal{U} = \delta W + \delta Q \quad (+dW_{\text{ext}}^c)$	$\Delta \mathcal{E} = W + Q \quad \text{avec } \mathcal{E} = \mathcal{U} + \mathcal{E}_o + \mathcal{E}_{p,\text{ext}}$ $d\mathcal{E} = \delta W + \delta Q$
<p>Avec :</p> <p> W = quantité de travail échangé Q = quantité de chaleur échangée W_{ext}^c = travail des actions extérieures conservatives </p> <p> \mathcal{U} = énergie interne \mathcal{E} = énergie (totale) \mathcal{E}_o = énergie cinétique $\mathcal{E}_{p,\text{ext}}$ = énergie potentielle externe </p> <p> (travail des actions extérieures dissipatives) quantités > 0 si reçues de l'extérieur, < 0 si cédées à l'extérieur </p> <p> fonctions d'état </p>	

ENTHALPIE : $H = \mathcal{U} + p\mathcal{V}$ (fonction d'état)

QUANTITES DE TRAVAIL ET DE CHALEUR ECHANGES

	cas général	équilibre méca. ($p = p_e$)	monobare ($p_e = \text{cste}$)	éq. méca. isobare ($p = p_e = \text{cste}$)	phase condensée (solide ou liquide)	isochore ($\mathcal{V} = \text{cste}$)	adiabatique ($Q = 0$)
W	$\delta W = -p_e d\mathcal{V}$ $W = -\int_1^2 p_e \cdot d\mathcal{V}$	$\delta W = -p \cdot d\mathcal{V}$ $W = -\int_1^2 p \cdot d\mathcal{V}$	$W = -p_e \Delta \mathcal{V}$	$W = -p \cdot \Delta \mathcal{V}$		0	$\delta W = d\mathcal{U}$ $W = \Delta \mathcal{U}$
Q	$\delta Q = d\mathcal{U} - \delta W$ $Q = \Delta \mathcal{U} - W$		$Q = \Delta H^{(*)}$	$\delta Q = dH$ $Q = \Delta H$	$\delta Q = dH \approx d\mathcal{U}$ $Q = \Delta H \approx \Delta \mathcal{U}$	$\delta Q = d\mathcal{U}$ $Q = \Delta \mathcal{U}$	0

(*) Remarque : $Q(1 \rightarrow 2, \text{monobare}) = \Delta H(1 \rightarrow 2)$. H étant une fonction d'état, on peut imaginer une transformation énergétiquement équivalente de 1 à 2 pour calculer ΔH , par exemple une transformation isobare.

VARIATIONS D'ENERGIE INTERNE ET D'ENTHALPIE (cas où $\mathcal{E}_o = \text{cste}$ et $W_{\text{ext}}^c = 0$)

	gaz parfait (**)	phase condensée (solide ou liquide)	substance quelconque		
			isochore	isobare	cas général (pour info.)
$\Delta \mathcal{U}$	$d\mathcal{U} = C_v(T) \cdot dT$ $\Delta \mathcal{U} = C_v \cdot \Delta T$ (si C_v cst)	$C_v \approx C_p$ noté C $d\mathcal{U} \approx dH = C(T) \cdot dT$	$d\mathcal{U} = C_v(T) \cdot dT$ $\Delta \mathcal{U} = C_v \cdot \Delta T$ (si C_v cst)		$d\mathcal{U} =$ $C_v \cdot dT + (1-p) \cdot d\mathcal{V}$
ΔH	$dH = C_p(T) \cdot dT$ $\Delta H = C_p \cdot \Delta T$ (si C_p cst)	$\Delta \mathcal{U} \approx \Delta H = C \cdot \Delta T$ (si C cst)		$dH = C_p(T) \cdot dT$ $\Delta H = C_p \cdot \Delta T$ (si C_p cst)	$dH =$ $C_p \cdot dT + (h + \mathcal{V}) \cdot dp$

(**) Complément sur les gaz parfaits :

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

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

Transformation adiabatique et quasistatique : $p \cdot \mathcal{V}^\gamma = \text{cste}$ (loi de Laplace)