

Chapitre 6 : Capacités thermiques, calorimétrie

I Enthalpie, capacité thermique isobare

A) Enthalpie

Pour un système qui possède une équation d'état, on définit l'enthalpie H par $H = U + PV$. H est une fonction d'état du système (c'est une fonction des paramètres d'état P, V, T, \dots)

B) Capacité thermique isobare

$$\text{Rappel : } C_V = nC_{m,V} = m \times c_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

$$\text{On définit } C_P = nC_{m,P} = m \times c_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P$$

C) Transformation isochore

Transformation du système réalisée à V constant. On suppose que le travail des forces extérieures est réduit au travail de la pression extérieure.

Pour une transformation élémentaire : $\delta W = -P_{\text{ext}} dV = 0$ car V est constant.

1^{er} principe appliqué au système pour la transformation isochore : $dU = \delta W + \delta Q = \delta Q$. Donc $\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} = Q_\tau$.

- Si la transformation est quasi-statique (toujours isochore) : Pour une transformation élémentaire $dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT = C_V dT$. Donc, par

$$\text{intégration } \Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} = \int_{\text{initial}}^{\text{final}} dU = \int_{T_1}^{T_2} C_V(V, T) dT \quad (T_1 = T_{\text{initial}}, T_2 = T_{\text{final}}).$$

- Si la transformation est quelconque (mais toujours isochore) :

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} = \Delta U_{\tau_{QS}} = \int_{T_1}^{T_2} C_V(V, T) dT \quad (\Delta U \text{ ne dépend que de l'état final et initial,}$$

il suffit de prendre une transformation quasi-statique avec ces mêmes états).

$$\text{Donc, pour une transformation isochore quelconque } \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V(V, T) dT = Q_\tau.$$

D) Transformation monobare

Transformation du système réalisée à P_{ext} constante. $P_1(\text{initial}) = P_2(\text{final}) = P_{\text{ext}}$.
On suppose que le travail des forces extérieures est réduit au travail de P_{ext} .

Pour une transformation élémentaire, d'après le 1^{er} principe :

$$dU = \delta W + \delta Q = -P_{\text{ext}} dV + \delta Q \Leftrightarrow \delta Q = dU + P_{\text{ext}} dV = d(U + P_{\text{ext}} V)$$

$$\Rightarrow \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 d(U + P_{\text{ext}} V) \Leftrightarrow Q = [U + P_{\text{ext}} V]_1^2 \Leftrightarrow Q = (U_2 + P_{\text{ext}} V_2) - (U_1 + P_{\text{ext}} V_1)$$

$$\Leftrightarrow Q = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

- Si la transformation est quasi-statique et isobare ($P_{\Sigma} = P_{\text{ext}}$, pour tout t) :

$$\text{Pour une transformation élémentaire, } dH = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T dP = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P dT = C_p dT$$

$$\text{Donc } \Delta H = \int_1^2 dH = \int_1^2 C_p(P, T) dT$$

- Si la transformation est monobare quelconque : soit une transformation quasi-statique isobare telle que les états initial et final soient les mêmes. H est une fonction

d'état, donc $\Delta H_{\tau} = \Delta H_{\tau_{QS}} = \int_1^2 C_p(P, T) dT = Q$

E) Généralisation

1) Capacité thermique d'une transformation

On considère une transformation quasi-statique, et on suppose que le travail des forces extérieures est réduit à celui de P_{ext} .

D'après le premier principe, on a :

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

$$\Leftrightarrow \delta Q = dU + P_{\text{ext}} dV = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV + P_{\text{ext}} dV$$

$$\Leftrightarrow \delta Q = C_V dT + \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + P_{\text{ext}} \right) \times \underbrace{\left. \frac{dV}{dT} \right|_{\tau}}_{\text{pour une transformation}} \times dT$$

On définit $C_{\tau} = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_{\tau}$. C_{τ} est la capacité thermique de la transformation.

(On a alors $C_{\tau} = C_V + \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + P_{\text{ext}} \right) \times \left. \frac{dV}{dT} \right|_{\tau}$, mais inutile à connaître)

Exemples :

Transformation isochore : $C_{\tau} = C_V$

Transformation isobare : $C_{\tau} = C_p$

Transformation isotherme : $C_{\tau} = \infty$ (car $dT = 0$)

Transformation adiabatique : $C_{\tau} = 0$ (car $\delta Q = 0$)

2) Cas où δW n'est pas réduit à $-P_{\text{ext}} dV$.

Pour une transformation isochore, $dU = \delta W + \delta Q = \underbrace{-P_{\text{ext}} dV}_{=0} + \delta W_{\text{autres}} + \delta Q$

$$\Delta U = W_{\text{autres}} + Q = \int_{T_1}^{T_2} C_V(P, T) dT$$

Si la transformation est monobare, on a de même :

$$\Delta H = W_{\text{autres}} + Q = \int_{T_1}^{T_2} C_P(P, T) dT$$

II Capacités thermiques

A) Gaz parfaits

Pour un gaz parfait monoatomique, $U = \frac{3}{2} nRT \Rightarrow C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} nR$
1ère loi de Joule

Pour un gaz parfait diatomique, C_V dépend uniquement de T . Pour des températures usuelles $C_V \approx \frac{5}{2} nR$.

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

Le gaz parfait satisfait la 2^{ème} loi de Joule : l'enthalpie ne dépend que de T .

$$C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P = \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR = C_V(T) + nR.$$

Le gaz parfait vérifie la relation de Mayer : $C_P - C_V = nR$ ou $C_{m,P} - C_{m,V} = R$

Pour un gaz parfait monoatomique, $C_{m,P} = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R$

Pour un gaz parfait diatomique aux températures usuelles, $C_{m,P} = \frac{5}{2} R + R = \frac{7}{2} R$

On définit $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$: rapport des capacités thermiques (moyen mnémotechnique pour se souvenir de l'ordre : $\gamma > 1$ pour un gaz parfait monoatomique). Pour un gaz parfait monoatomique, $\gamma = \frac{5}{3}$. Pour un gaz parfait polyatomique, $\gamma = \frac{C_P(T)}{C_V(T)} = \gamma(T)$.

Pour un gaz parfait diatomique aux températures usuelles, $\gamma \approx \frac{7}{5} = 1,40$.

$$\text{On a : } \begin{cases} C_{m,P} = C_{m,V} + R \\ \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{m,P}}{C_{m,V}} = \gamma \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} C_{m,V} = \frac{R}{\gamma - 1} \\ C_{m,P} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \end{cases}$$

Remarque : un gaz réel ne vérifie ni la relation de Mayer, ni les 1^{ère} et 2^{ème} lois de Joule.

B) Phases condensées

Phases liquides et solides, environ 1000 fois plus denses que la phase gazeuse

$H = U + PV \approx U$ car $PV \ll U$ (Assez bonne approximation au moins pour les conditions de pression proches des conditions normales)

Pour une transformation quasi-statique quelconque :

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \underbrace{\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T}_{\substack{\text{phase condensée} \\ \text{donc incompressible,} \\ \text{donc } dV=0}} dV = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT = C_V dT$$

Pour une transformation quasi-statique isobare :

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T dP = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P dT = C_P dT. \text{ Or } dH \approx dU. \text{ Donc } C_V dT \approx C_P dT.$$

Donc $C_V \approx C_P$. Plus généralement, pour une transformation quelconque, $C_V = C_P = C_\tau$, dépendant de T mais indépendant de V (qui est constant).

$$dH = dU = \delta Q = C_V(T)$$

$$Q = \Delta U = \Delta H = \int_1^2 C_V(T) dT$$

Définition : 1 calorie = quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température d'un gramme d'eau liquide de 14,5°C à 15,5°C sous $P_{\text{atm}} = 1\text{Atm} = \text{cte}$.

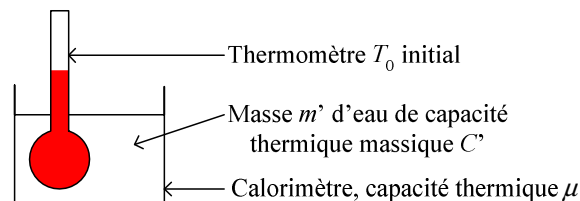
$$= 4,18 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$= C_P(15^\circ\text{C}, 1\text{Atm})$$

III Calorimétrie

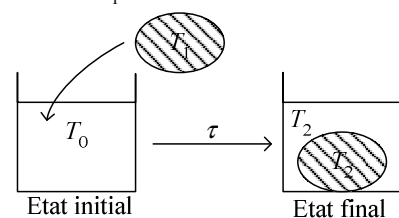
= ensemble des méthodes expérimentales de mesure des capacités thermiques isobares

A) Méthode des mélanges



Définition : masse en eau m_e du calorimètre, grandeur vérifiant $\mu = m_e C'$.

On introduit une masse m_1 d'un solide de capacité thermique C_1 inconnue, à la température T_1 .



Système : calorimètre + eau + solide

La transformation est monobare ($P_{\text{ext}} = \text{cte}$)

La seule force extérieure qui peut avoir un travail non nul est la pression extérieure (si il y a un changement de volume)

D'après le premier principe, pour une transformation monobare : $\Delta H = Q = 0$ (car la transformation est adiabatique donc $Q = 0$)

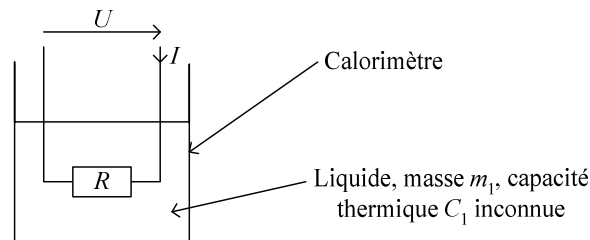
$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_{\text{calorimètre}} + \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{solide}} \\ &= \int_{T_0}^{T_2} \mu dT + \int_{T_0}^{T_2} m' C' dT + \int_{T_1}^{T_2} m_1 C_1 dT \\ &= \int_{T_0}^{T_2} m_e C' dT + \int_{T_0}^{T_2} m' C' dT + \int_{T_1}^{T_2} m_1 C_1 dT \\ &= m_e C' (T_2 - T_0) + m' C' (T_2 - T_0) + m_1 C_1 (T_2 - T_1) \end{aligned}$$

(en supposant C, C' indépendants de T : phase condensée)

$$\begin{aligned} &= (m_e + m') \times C' \times (T_2 - T_0) + m_1 C_1 (T_2 - T_1) = 0 \\ \Rightarrow C_1 &= \frac{(m_e + m') \times C' \times (T_2 - T_0)}{m_1 (T_1 - T_2)} \end{aligned}$$

B) Méthode électrique

Mesure de la capacité thermique d'un liquide.



Calorimètre + résistance + fils : capacité thermique $\mu = m_e C'$ (C' : capacité thermique de l'eau)

Système : calorimètre + résistance + fils + liquide

On fait passer un courant I entre $t = 0$ (Etat initial, $T = T_0$) et $t = \Delta t$ (Etat final, $T = T_1$).

D'après le premier principe (Transformation monobare, adiabatique) :

$$\begin{aligned} \Delta H &= Q + W_{\text{élec}} = RI^2 \Delta t \quad (Q = 0 \text{ car adiabatique, et la résistance appartient au système}) \\ &= \Delta H_{\text{calorimètre}} + \Delta H_{\text{liquide}} \\ &= \mu (T_1 - T_0) + m_1 C_1 (T_1 - T_0) \\ \Rightarrow C_1 &= \frac{RI^2 \Delta t - \mu (T_1 - T_0)}{m_1 (T_1 - T_0)} \end{aligned}$$