



# 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<sup>er</sup> 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  $P_{\text{ext}}$  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  $P_{\text{ext}}$ .

Pour une transformation élémentaire, d'après le 1<sup>er</sup> 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  $P_{\text{ext}}$ .

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  $C_{\tau} = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_{\tau}$ .  $C_{\tau}$  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  $\delta W$  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<sup>ème</sup> 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<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> 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  $P_{\text{atm}} = 1\text{Atm} = \text{cte}$ .

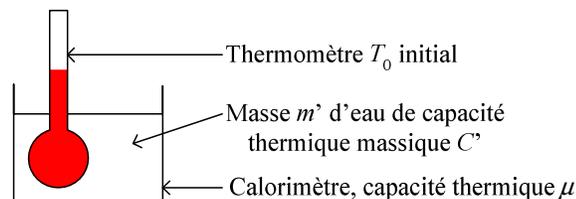
$$= 4,18 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$$

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

## III Calorimétrie

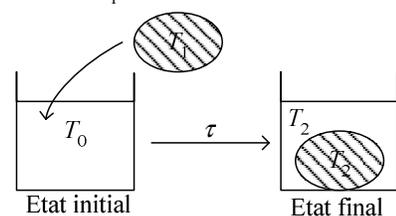
= ensemble des méthodes expérimentales de mesure des capacités thermiques isobares

### 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  $Q = 0$ )

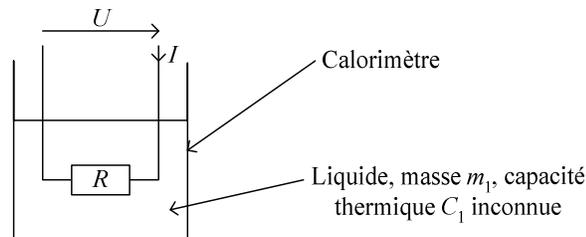
$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_{\text{calorimètre}} + \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{solide}} \\ &= \int_{T_0}^{T_2} \mu dT + \int_{T_0}^{T_2} m' C' dT + \int_{T_1}^{T_2} m_1 C_1 dT \\ &= \int_{T_0}^{T_2} m_e C' dT + \int_{T_0}^{T_2} m' C' dT + \int_{T_1}^{T_2} m_1 C_1 dT \\ &= m_e C'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

(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) :

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