

**OBJECTIF DU CHAPITRE**

Un système thermodynamique échange de l'énergie avec le reste de l'univers. Ce mot d'énergie est aujourd'hui très courant, mais le langage quotidien montre une mauvaise compréhension de cette notion : « L'objet a frappé le sol ~~avec beaucoup de force~~ avec beaucoup d'énergie ». De même qu'est-ce que la chaleur ? Est-ce une énergie, un transfert d'énergie ? On parle de la « chaleur du corps ». Il s'agit plutôt de son énergie thermique.

Ce chapitre a donc pour but de bien définir ce qu'est l'énergie d'un système, comment celui-ci échange de l'énergie avec le milieu extérieur.

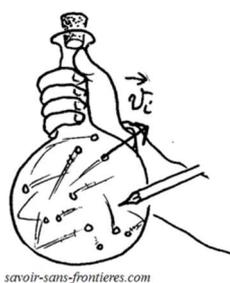
Le *premier principe* explicite la manière dont s'effectuent ces transferts d'énergie. Ce n'est autre que le *principe de conservation de l'énergie*.

**I L'ÉNERGIE D'UN SYSTÈME**

L'énergie d'un système est la somme de tous les termes d'énergie du système. (E1)

Faisons l'inventaire de tous les termes d'énergie.

**I.1) Les énergies cinétiques**



Energie cinétique d'agitation thermique  $E_{cth}$



Energie cinétique d'ensemble  $E_{cG}$

C'est un terme d'énergie microscopique.

C'est un terme d'énergie macroscopique.

**I.2) Les énergies potentielles**

Enumérons de même les différents types d'énergie potentielle que le système est susceptible de posséder :

- Chaque particule du système est en interaction avec ses voisines. Il en résulte une *énergie potentielle d'interaction*  $E_{pint}$ . Celle-ci est nulle entre les molécules d'un gaz parfait.
- Le système est sous l'action d'un champ de forces extérieures (forces de pesanteur, électrostatiques, etc.). Il en résulte une *énergie potentielle extérieure*  $E_{pext}$ .

Les énergies potentielles sont connues à une constante près.

**I.3) Energie et énergie interne**

D'après l'énoncé (E1) :  $E = (E_{cth} + E_{cG}) + (E_{pint} + E_{pext})$

L'énergie interne  $U$  d'un système est l'énergie du système en repos macroscopique.

Energie interne:  $U = E_{cth} + E_{pint}$

et

$E = U + E_{cG} + E_{pext}$

$E$  et  $U$  sont extensives. On peut donc définir une *énergie molaire* (en  $J \cdot mol^{-1}$ ) et une *énergie massique* (en  $J \cdot kg^{-1}$ ), et écrire la relation d'extensivité :  $E = nE_m = me$  à savoir démontrer De même :  $U = nU_m = mu$  à savoir démontrer

## II ÉCHANGES D'ÉNERGIE D'UN SYSTÈME AVEC LE MILIEU EXTÉRIEUR

Un système ne peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur que sous deux formes :

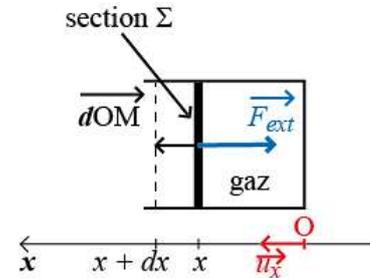
- transfert d'énergie macroscopique : *le travail*. C'est en général dans ce cours un *transfert mécanique*.
- transfert d'énergie microscopique : C'est un *transfert thermique*, autrefois appelé *chaleur*.

Étudions successivement ces deux formes de transfert d'énergie.

### II.1) Le travail des forces extérieures

La force extérieure communément rencontrée dans les cours de thermodynamique élémentaire est la *force de pression*. Déterminons sur un exemple l'expression de son travail élémentaire.

Un gaz est enfermé dans un cylindre rigide fermé par un piston mobile.



Le système étudié est le gaz. Tout le reste de *l'univers* constitue le *milieu extérieur* (atmosphère, parois rigides du cylindre, piston). On note  $\vec{F}_{ext}$  la résultante de toutes les forces exercées sur le système par le milieu extérieur. Trois parois étant rigides,  $\vec{F}_{ext}$  n'a d'effet qu'au niveau du piston mobile d'aire  $\Sigma$ .

On appelle **pression extérieure** la pression résultant de l'action de  $\vec{F}_{ext}$  sur la surface d'aire  $\Sigma$  :  $F_{ext} = P_{ext} \cdot \Sigma$ .  $\vec{F}_{ext}$  est donc une force de pression.



D'où le travail élémentaire des forces de pression :

$$\delta W_p = -P_{ext} dV$$

$\begin{matrix} J & & Pa & m^3 \end{matrix}$

⚠  $P_{ext}$  est la pression due au milieu extérieur (tout ce qui n'est pas le système ; ne pas confondre avec la pression ambiante).  $dV$  est la variation infinitésimale de volume du système.

- Conventions de signe :  $dV > 0$  ; le volume du système augmente ;  $\delta W_p < 0$  ; le système *fournit* du travail au milieu extérieur.  
 $dV < 0$  ; le volume diminue ;  $\delta W_p > 0$  ; le système *reçoit* du travail de la part du milieu extérieur.

- Analyse dimensionnelle :  $[W] = [PV]$  Il est pratique de retenir que *le produit PV est homogène à une énergie*.

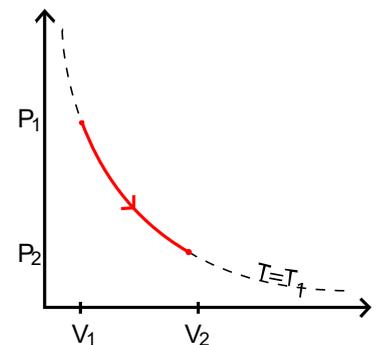
#### • Cas des transformations lentes

Si la transformation est lente, le système est constamment en équilibre mécanique : La pression  $P$  du système est constamment égale à la pression exercée par le milieu extérieur  $P_{ext}$ .

**Pour une transformation lente :**  $\delta W_p = -P dV$  avec  $P$  : pression du système. **à savoir démontrer**

Visualisation du travail dans le diagramme de Clapeyron

$$\delta W_p = -P_{ext} dV$$



Graphiquement :  $W_{1 \rightarrow 2} = -\text{aire sous la courbe}$

Si  $V_2 > V_1$  ; aire  $> 0$  ;  $W_{1 \rightarrow 2} < 0$  ; le système fournit du travail au milieu extérieur.

Si  $V_2 < V_1$  ; aire  $< 0$  ;  $W_{1 \rightarrow 2} > 0$  ; le système reçoit du travail de la part du milieu extérieur.

**II.2) Les transferts thermiques (ou chaleur)  $Q$** 

Considérons deux systèmes de températures différentes, séparés par une paroi immobile. Les particules des deux systèmes sont en agitation thermique et viennent frapper la paroi. Au cours des chocs, elles échangent de l'énergie avec la paroi. Celles du système « chaud » cèdent de l'énergie à la paroi ; celles du système « froid » reçoivent de l'énergie de la paroi.

Cet échange d'énergie se fait cette fois à l'échelle de la particule, sans déplacement d'ensemble des systèmes : *Les transferts thermiques sont des échanges d'énergie à l'échelle microscopique.*

Pour être complet, signalons qu'il existe trois types de transfert thermique :

- *Par conduction*, c'est-à-dire par contact entre deux systèmes à des températures différentes. Le transfert thermique décrit ci-dessus est de ce type, conductif.
- *Par convection*, c'est-à-dire par déplacement de matière. Une fenêtre ouverte permet les échanges thermiques par convection entre une salle et l'atmosphère.
- *Par rayonnement*, c'est-à-dire par émission / réception de photons : Le soleil réchauffe une salle par rayonnement à travers une fenêtre fermée.

**III PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE DES SYSTÈMES FERMÉS****III.1) Enoncé**

La variation d'énergie d'un système fermé au cours d'une transformation ne dépend que des transferts d'énergie entre le système et le milieu extérieur.

Or, il n'existe que deux types de transfert d'énergie : thermique et mécanique. Le premier principe s'écrit donc :

$$E_2 - E_1 = W_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2}$$

**Interprétations :**

Le premier principe de la thermodynamique est le principe de conservation de l'énergie

L'énergie d'un système isolé se conserve.

- Un système peut *échanger* de l'énergie. Il ne peut pas en *produire*.

**III.2) Cas des systèmes fermés au repos**

Rappelons que dans ce cas, l'énergie  $E$  du système est égale à son énergie interne  $U$  (voir I.3 page 1). Le premier principe

devient donc :  $U_2 - U_1 = W_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2}$

C'est sous cette forme que nous l'utiliserons en général en ce début de semestre.

**III.3) Grandeurs énergétiques et fonction d'état**

Les différents énoncés du premier principe font intervenir quatre termes énergétiques différents : énergie, énergie interne, transfert thermique, travail. Dans ce paragraphe, nous allons montrer que ces grandeurs sont de natures différentes. Certaines dépendent de la nature de la transformation entre deux états donnés, d'autres prennent des valeurs qui ne dépendent que de l'état du système, peu importe la nature de la transformation qui a amené le système dans cet état.

*Définition :* Une fonction d'état prend une valeur qui ne dépend que de l'état du système. Sa variation entre deux états ne dépend que l'état initial et de l'état final.

Envisageons deux états 1 et 2 d'un gaz parfait.

Envisageons également deux suites de transformations qui permettent de faire passer le système de l'état 1 à l'état 2 :

• chemin **(a)** : \_\_\_\_\_

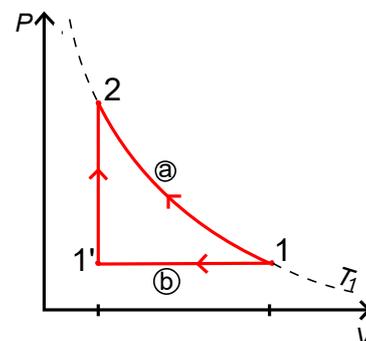
• chemin **(b)** : \_\_\_\_\_

☞ En 1, l'énergie vaut  $E_1$  et l'énergie interne vaut  $U_1$ .

☞ En 2, l'énergie vaut  $E_2$  et l'énergie interne vaut  $U_2$ .

Étudions à présent les termes d'énergie sur les chemins **(a)** et **(b)** :

☞ Comparaison des travaux des forces de pression (transferts mécaniques) : Ce sont les opposés des aires sous les courbes. On constate dans cet exemple que l'aire sous la courbe **(a)** est (en valeur absolue) plus grande que l'aire sous la courbe **(b)**.



De plus, les aires étant négatives, les travaux sont positifs :

☞ Variation d'énergie sur le chemin **(a)** :  $E_2 - E_1$       Variation d'énergie sur le chemin **(b)** :  $E_2 - E_1$  (même valeur)

☞ Comparaison des transferts thermiques :

D'après le premier principe :

**En conclusion :**

$E$  et  $U$  sont des fonctions d'état.

$W$  et  $Q$  ne sont pas des fonctions d'état.

**Conséquences sur les notations :**

- La variation de  $E$  entre 1 et 2 vaut  $E_2 - E_1$ , qu'on notera  $\Delta E$ . De même  $U_2 - U_1 = \Delta U$
- Le travail de 1 à 2 sera noté  $W_{1 \rightarrow 2}$ , et **jamais**  $\Delta W$ , puisqu'il ne s'agit pas d'une *variation*, mais d'un *travail accumulé petit à petit* sur le chemin de 1 à 2. De même pour le transfert thermique, noté  $Q_{1 \rightarrow 2}$ , et **jamais**  $\Delta Q$ .

**Conséquences d'ordre mathématique :**

- Une variation infinitésimale de  $E$  s'apparente à sa différentielle  $dE$ . De même pour  $U$  et  $dU$ .
- Au contraire, un travail élémentaire n'est pas une différentielle, puisque  $W$  n'est pas une fonction. On le notera  $\delta W$ . De même pour  $Q$  et  $\delta Q$ .
- Premier principe pour une transformation infinitésimale :  $dU = \delta W + \delta Q$

**Intégration des quantités élémentaires (ou infinitésimales) :**

## IV CAPACITÉS THERMIQUES ET FONCTION ENTHALPIE $H$

On considère ici un système fermé ( $n = \text{cste}$ ), en repos macroscopique ( $E = U$ ), soumis uniquement à des forces de pression (variables d'état  $P, V, T$ ).

### IV.1 Capacité thermique à volume constant $C_V$

#### IV.1.a Définition de $C_V$

Par définition :  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  Unité S.I. de capacité thermique :  $\text{J.K}^{-1}$

$U$  étant extensive, et  $T$  intensive,  $C_V$  est extensive :  $C_V = nC_{Vm} = mc_v$   $C_{Vm}$  en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  et  $c_v$  en  $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

Cette grandeur caractéristique du système permet de décrire le comportement d'un système lors d'une transformation isochore.

Ainsi, pour un système quelconque à volume constant :  $dU = C_V dT$

Si de plus  $C_V$  est constante, par intégration :  $U = C_V T + K_U$   $K_U$  étant une constante homogène à une énergie. (1)

#### IV.1.b Signification physique de $C_V$

Evaluons le transfert thermique  $Q_V$  reçu par le système lors d'une transformation isochore.:

Si  $T_2 - T_1 = 1^\circ\text{C}$ ,  $Q_V$  est numériquement égal à  $C_V$ . D'où l'énoncé :

$C_V$  est égale au transfert thermique nécessaire pour élever de  $1^\circ\text{C}$ , à volume constant, la température d'un système.

Exemple : Pour l'eau liquide :  $c_v = 4,2 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Ce qui signifie que pour élever de  $1^\circ\text{C}$ , à volume constant, la température de 1 kg d'eau liquide, il faut lui fournir un transfert thermique de 4,2 kJ. La définition de la calorie était basée sur cette observation (1 cal = 4,1868 J).

La fonction énergie interne est parfaitement adaptée à l'étude des transformations isochores.

### IV.2 Fonction enthalpie $H$ et capacité thermique à pression constante $C_P$

Nous verrons dans ce paragraphe que, pour les transformations monobares, le premier principe peut s'écrire de façon plus concise en introduisant une nouvelle fonction d'état, la fonction enthalpie  $H$ .

#### IV.2.a Fonction enthalpie $H$

Par définition : Fonction enthalpie :  $H = U + PV$   $U, PV$  et  $H$  en joules.

$H$  étant homogène à  $U$ ,  $H$  est extensive :  $H = n.H_m = m.h$   $H_m$  en  $\text{J.mol}^{-1}$  et  $h$  en  $\text{J.kg}^{-1}$

IV.2.b Définition de  $C_p$ 

Par définition :  $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$  Unité S.I. de capacité thermique :  $\text{J.K}^{-1}$

$C_p$  est extensive :  $C_p = nC_{pm} = mc_p$   $C_{pm}$  en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  et  $c_p$  en  $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

Cette autre grandeur caractéristique du système permet de décrire le comportement de celui-ci lors d'une transformation isobare voire monobare.

Ainsi, pour un système quelconque à pression constante :  $dH = C_p dT$

Si  $C_p$  est constante, par intégration :  $H = C_p T + K_H$   $K_H$  étant une constante homogène à une énergie. (3)

## IV.2.c Premier principe pour une transformation monobare

Soit un système subissant une transformation monobare d'un état d'équilibre 1 à un état d'équilibre 2.

On rappelle qu'un système subit une transformation monobare s'il évolue sous l'action d'une pression constante imposée par le milieu extérieur. Les états 1 et 2 étant des états d'équilibre, la pression dans ces états est égale à la pression exercée par le milieu extérieur :  $P_1 = P_{ext}$  et  $P_2 = P_{ext}$ .

## Calcul du travail

## Expression du premier principe

$$\text{D'où } Q_p = H_2 - H_1 \quad (4)$$

La relation (4) exprime le **premier principe pour les transformations monobares**.

La fonction enthalpie est parfaitement adaptée à l'étude des transformations isobares

IV.2.d Signification physique de  $C_p$ 

Evaluons le transfert thermique  $Q_p$  reçu par le système lors d'une transformation isobare. Combinons les relations (3) et (4) :

Si  $T_2 - T_1 = 1^\circ\text{C}$ ,  $Q_P$  est numériquement égal à  $C_P$ . D'où l'énoncé :

$C_P$  est égale au transfert thermique nécessaire pour élever de  $1^\circ\text{C}$ , à pression constante, la température d'un système.

### IV.3. Capacité thermique d'un thermostat

- **Un thermostat** est un corps dont la température reste constante et uniforme et égale à  $T_0$  même s'il peut échanger des transferts thermiques avec le système étudié.

En d'autres termes, il s'agit d'un corps ayant **une capacité thermique importante (infinie)  $C$** .

Exemples : L'atmosphère, la mer peuvent en général être modélisés comme étant des thermostats.

## V PROPRIÉTÉS ÉNERGÉTIQUES DES GAZ PARFAITS

### V.1) Energie interne d'un gaz parfait

Par définition, l'énergie interne d'un système est la somme de son énergie cinétique d'agitation thermique et de l'énergie potentielle associée aux interactions entre les parties du système (voir I.3) page 1) :

Pour un gaz parfait **monoatomique** :  $U = \frac{3}{2}nRT$  L'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique ne dépend que de  $T$ .  
La physique statistique montre que ce dernier résultat est généralisable à tous les gaz parfaits.

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température. **(E2)**

### V.2) Les deux lois de Joule

1<sup>ère</sup> loi de Joule **(J1)** : Un gaz suit la première loi de Joule si son énergie interne ne dépend que de la température.

Pour un gaz quelconque :  $U = U(T, V)$  et  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

Si le gaz suit la première loi de Joule :  $U = U(T)$  et  $dU = C_V dT$

2<sup>e</sup> loi de Joule **(J2)** : Un gaz suit la deuxième loi de Joule si son enthalpie ne dépend que de la température.

Pour un gaz quelconque :  $H = H(T, P)$  et  $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$

Si le gaz suit la deuxième loi de Joule :  $H = H(T)$  et  $dH = C_p dT$

### Application aux gaz parfaits

D'après (E2) un gaz parfait suit la première loi de Joule. Suit-il la deuxième ?

Un gaz parfait suit les deux lois de Joule.

### V.3) Capacités thermiques des gaz parfaits

- Relation de Mayer des gaz parfaits

D'où la relation de Mayer :  $C_p - C_v = nR$  en J.K<sup>-1</sup>

- Capacités thermiques et rapport isentropique

Un gaz parfait est souvent caractérisé par la donnée de son rapport isentropique  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ .  $\gamma > 1$ .

On peut calculer  $C_p$  et  $C_v$  à partir de  $n$  et  $\gamma$ :

$$\begin{cases} C_v = \frac{nR}{\gamma - 1} \\ C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \end{cases} \quad \text{à savoir démontrer}$$

Démonstration :

Exemple : Déterminons les capacités thermiques et le rapport isentropique d'un gaz parfait monoatomique :

**V.4) Application 1 : Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait**

On aura besoin dans ce paragraphe uniquement du caractère *lent* de la transformation. On démontrera au chapitre suivant qu'une transformation *adiabatique lente* d'un gaz parfait est *réversible*.

**V.4.a Relations de Laplace**

Lorsqu'un gaz parfait subit une transformation adiabatique réversible, ses variables d'état évoluent conformément aux relations de Laplace :

$$P \cdot V^\gamma = \text{constante} \quad (6) \quad \Leftrightarrow \quad T \cdot V^{\gamma-1} = \text{constante} \quad (7) \quad \text{et} \quad P^{1-\gamma} \cdot T^\gamma = \text{constante} \quad (8)$$

(7) et (8) à savoir démontrer

*La démonstration nécessite l'usage du calcul différentiel :*

Soit un gaz parfait subissant une transformation infinitésimale adiabatique réversible. Les transferts d'énergie infinitésimaux sont notés  $\delta W$  et  $\delta Q$  ; les variations infinitésimales d'énergie interne et de température sont égales respectivement aux différentielles  $dU$  et  $dT$ .

Lorsqu'un gaz parfait subit une transformation adiabatique réversible, la quantité  $T \cdot V^{\gamma-1}$  reste constante.

C'est la deuxième relation de Laplace (7).

Pour établir la première, on élimine  $T$  dans (7) à l'aide de la loi des gaz parfaits :

Même démarche pour la troisième (8).

**V.4.b Allure de l'adiabatique réversible dans le diagramme de Clapeyron**

Envisageons une transformation adiabatique réversible à partir d'un état A.

En tout point de la transformation :  $P \cdot V^\gamma = P_A V_A^\gamma \Leftrightarrow P = \frac{P_A \cdot V_A^\gamma}{V^\gamma}$

L'étude des limites montre que les axes sont asymptotes à la courbe. Elle a donc même allure que l'isotherme (voir Figure 1).

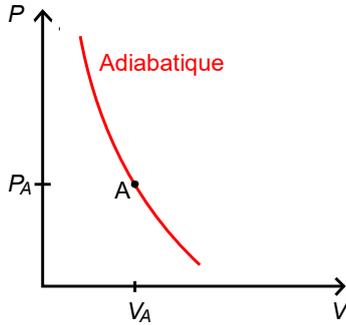


Figure 1

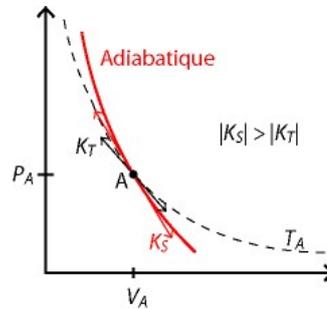


Figure 2

**V.4.c Positions relatives de l'adiabatique réversible et de l'isotherme**

Comparons en A les coefficients directeurs des tangentes à l'iso-température et à l'adiabatique réversible.

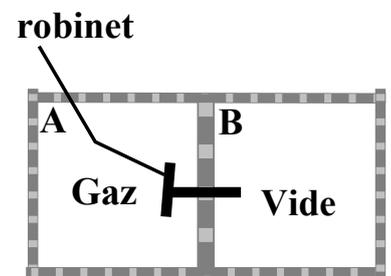
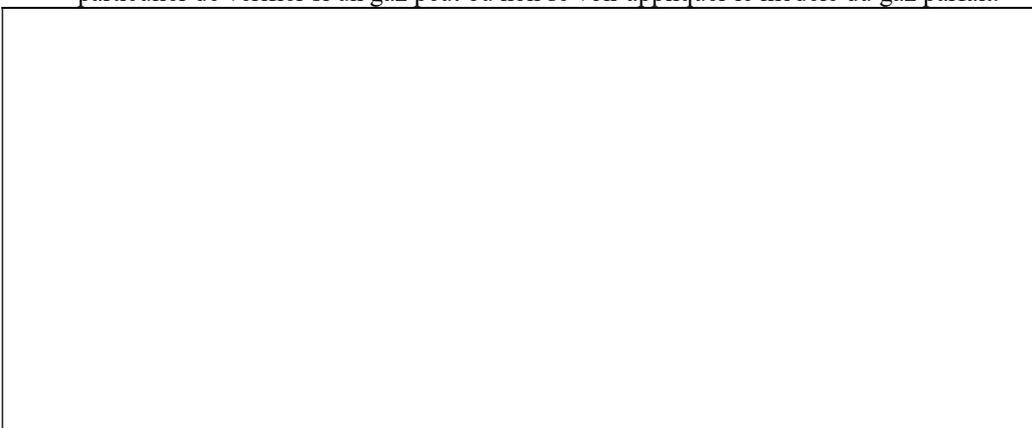


Par comparaison de (9) et (10), sachant que  $\gamma > 1$ , on déduit qu'au point A, l'adiabatique est plus inclinée que l'isotherme. Voir Figure 2.

**V.5) Application 2 : Détente de Joule – Gay-Lussac**

**V.5.a Cas d'un gaz quelconque**

La détente de Joule – Gay-Lussac est une transformation irréversible destinée à caractériser les gaz réels : elle permet en particulier de vérifier si un gaz peut ou non se voir appliquer le modèle du gaz parfait.



détente de Joule – Gay Lussac = détente à énergie interne constante

**V.5.b Cas d'un gaz parfait**

Un gaz parfait suit la première loi de Joule :  $dU = C_V dT$  Pour une détente de Joule Gay-Lussac,  $dU = 0 \Rightarrow dT = 0$

L'énergie interne étant extensive, pour le système dont les frontières sont les parois de l'enceinte  $\{A,B\}$ , on a  $U = U_{\text{gaz}} + U_{\text{vide}} = U_{\text{gaz}}$ . L'énergie interne du gaz ne varie pas, donc sa température non-plus d'après ce qui précède.

La détente de Joule – Gay-Lussac d'un gaz parfait est isotherme.

**Conclusion :** Ainsi, en mesurant la variation de température d'un gaz réel avant et après la détente, on peut observer s'il se comporte ou non comme un gaz parfait.

**VI PROPRIÉTÉS ÉNERGÉTIQUES DES PHASES CONDENSÉES****VI.1) Énergie interne d'une phase condensée**

Un solide ou un liquide, étudié dans le cadre du modèle indilatable incompressible, conserve le même volume, quelle que soit la transformation qu'il subit (voir chapitre 1, paragraphe IV.4). Son énergie interne ne dépend donc que de la température.

En conclusion : Pour une phase condensée :  $U = U(T)$  et  $dU = C_V dT$

Si  $C_V$  est constante, par intégration :  $U = C_V T + K_U$

**VI.2) Capacités thermiques d'une phase condensée**

Soit une phase condensée indilatable incompressible, subissant une transformation *isobare* d'un état 1 à un état 2.

Les capacités thermiques sont égales. On les note simplement  $C$ .

Pour une phase condensée :  $C_V = C_P = C$

**VI.3) Enthalpie d'une phase condensée**

Soit une phase condensée indilatable incompressible, subissant une transformation quelconque d'un état 1 à un état 2.

Sa variation d'enthalpie vaut :

Donc l'enthalpie d'un système indilatable incompressible dépend en toute rigueur de  $T$  et  $P$  :  $H = H(T,P)$ .

Or, le volume molaire d'une phase condensée est beaucoup plus petit que celui d'un gaz ; alors que sa capacité thermique est beaucoup plus grande. Par conséquent l'enthalpie d'une phase condensée dépend très peu de la pression. On pourra donc considérer qu'elle ne dépend que de la température.

Pour une phase condensée :  $H = H(T)$  et  $dH = C dT$

Si  $C$  est constante, par intégration :  $H = CT + K_H$

**VI.4) Synthèse : modèle de la phase condensée purement thermique**

L'état d'une phase condensée purement thermique ne dépend que de la température :  $dU = C dT$  et  $dH = C dT$

Ses capacités thermiques sont égales :  $C_V = C_P = C$

Pour l'étude d'une phase condensée, on définit trois modèles. Selon le degré de précision nécessaire, on utilisera le modèle adapté. Rappelons ces trois modèles, par ordre de précision :



### VI.5) Application à la calorimétrie

Les expériences de calorimétrie permettent de mesurer les échanges thermiques. Elles se réalisent dans un *calorimètre*.

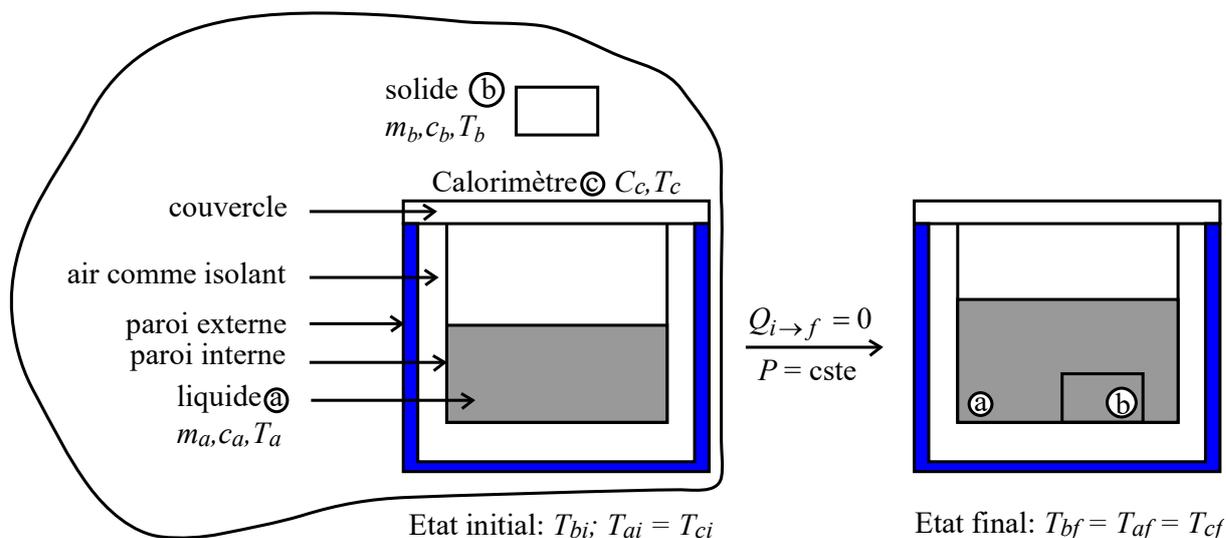
Il est constitué de deux « vases » séparés par un isolant thermique (air, vide, etc.) ; le tout est recouvert par un couvercle. Le vase intérieur est ainsi bien isolé, et l'on peut négliger sur la durée de l'expérience, les échanges thermiques entre les substances qui s'y trouvent et le milieu extérieur.

Le vase intérieur du calorimètre participe aux échanges thermiques et sa capacité thermique  $C_c$  (en  $J.K^{-1}$ ) est à prendre en compte.

Une application classique de la calorimétrie est la détermination de la capacité thermique d'un corps.



Dans l'expérience décrite ci-dessous, une masse  $m_a$  d'eau de capacité thermique massique  $c_a$  est en équilibre thermique à la température  $T_a$  dans le calorimètre ( $C_c$ ). On y plonge alors un solide métallique de masse  $m_b$  à la température  $T_b$ . On veut déterminer la capacité thermique massique  $c_b$  du métal.



Le système étudié est le système total  $\{\textcircled{a}, \textcircled{b}, \textcircled{c}\}$ . Pour celui-ci :

- la transformation est isobare, à la pression du laboratoire.

✓ 1<sup>er</sup> principe pour les transformations isobares :  $H_f - H_i = Q_{i \rightarrow f}$  (5)

✓ Pour chaque sous-partie  $\textcircled{a}, \textcircled{b}, \textcircled{c}$  du système (par exemple  $\textcircled{a}$ ) :  $dH_a = C_a dT_a = m_a c_a dT_a$

Si  $c_a$  est constante :  $H_a = m_a c_a T_a + K_a$ .

- elle est aussi adiabatique, les échanges thermiques se faisant entre les sous-parties du système :  $\textcircled{a}, \textcircled{b}, \textcircled{c}$  ; pas entre le système et le milieu extérieur :  $Q_{i \rightarrow f} = 0$ .

•  $H$  est extensive, donc :  $H = H_a + H_b + H_c$

Le 1<sup>er</sup> principe (5) devient :  $(H_{af} - H_{ai}) + (H_{bf} - H_{bi}) + (H_{cf} - H_{ci}) = 0$

D'où l'équation calorimétrique :  $m_a c_a (T_{af} - T_{ai}) + m_b c_b (T_{bf} - T_{bi}) + C_c (T_{cf} - T_{ci}) = 0$ .

*Exploitation* :  $m_a$  et  $m_b$  sont mesurées sur une balance ; les températures avec un thermomètre ;  $c_a$  est lue dans une table, et  $C_c$  a été préalablement déterminée. L'équation calorimétrique permet le calcul de  $c_b$  ainsi que de son incertitude.