

Premier principe de la thermodynamique

2.1	Caractériser les transformations d'un système	2
2.1.1	Transformation d'un système	2
2.1.2	Convention de signe	3
2.1.3	Transformation mécanique	3
2.1.4	Transferts thermiques	5
2.1.5	Exemples d'application	7
2.2	Le premier principe	8
2.2.1	Bilan macroscopique sur une grandeur extensive	8
2.2.2	Énoncé	8
2.2.3	Exemples	10
2.2.4	Expression du premier principe entre deux états voisins	11
2.3	La fonction enthalpie	11
2.3.1	Exemple introductif	11
2.3.2	Fonction d'état enthalpie H	12
2.3.3	Enthalpie et capacité thermique à pression constante	13
2.3.4	Lois de Laplace	14
2.3.5	Bilan d'enthalpie pour des transitions de phase	15
2.4	Représentation de diverses transformations dans un diagramme de Clapeyron	16

Questions de cours :

- Définir les transformations suivantes : monobare, isobare, monotherme, isotherme, isochore, adiabatique, mécaniquement réversible (quasi-statique).
- Expression du travail des forces extérieures de pression et exemples (transformation monobare ; transformation isotherme et mécaniquement réversible d'un gaz parfait).
- Énoncé complet du premier principe et application à une compression isotherme mécaniquement réversible d'un gaz parfait.
- Enthalpie : définition, propriétés. Énoncé du premier principe avec cette fonction en précisant les conditions d'application.
- Capacité thermique à pression constante C_p : définition, relation de Mayer et expression des capacités thermiques à volume et pression constante à l'aide du coefficient adiabatique γ .
- Énoncé de la loi de Laplace en variable (P, V) (sans démonstration), conditions d'applications et passage à un autre jeu de variables au choix $((P, T)$ ou (T, V)).
- Enthalpie de changement d'état : définition, signe. Application à un bilan d'enthalpie lorsque le système subit un chauffage ET un changement d'état.

Capacités exigibles du BO :

- Définir le système (Ex. 4)
- Exploiter les conditions imposées par le milieu extérieur pour déterminer l'état d'équilibre final (Ex. 1 à 10).
- Utiliser le vocabulaire usuel : évolutions isochore, isotherme, isobare, monobare, monotherme (Ex. 1 à 10).
- Calculer le travail par découpage en travaux élémentaires et sommation sur un chemin donné dans le cas d'une seule variable (Ex. 1 à 4, 10).
- Interpréter géométriquement le travail des forces de pression dans un diagramme de Clapeyron (Ex. 2, 3, 10).
- Distinguer qualitativement les trois types de transferts thermiques : conduction, convection et rayonnement.
- Identifier dans une situation expérimentale le ou les systèmes modélisables par un thermostat (Ex. 3 et 5).
- Proposer de manière argumentée le modèle limite le mieux adapté à une situation réelle entre une transformation adiabatique et une transformation isotherme (Ex. 3).
- Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan énergétique faisant intervenir travail W et transfert thermique Q (Ex. 1 à 10).
- Exploiter l'extensivité de l'énergie interne (cours).
- Utiliser le premier principe de la thermodynamique entre deux états voisins (Ex. 5).
- Distinguer le statut de la variation de l'énergie interne du statut des termes d'échange (Ex. 2, 3).

- Calculer le transfert thermique Q sur un chemin donné connaissant le travail W et la variation de l'énergie interne ΔU (Ex. 1 à 4).
- Exprimer l'enthalpie $H_m(T)$ du gaz parfait à partir de l'énergie interne (cours).
- Comprendre pourquoi l'enthalpie H_m d'une phase condensée peu compressible et peu dilatable peut être considérée comme une fonction de l'unique variable T (cours).
- Exprimer le premier principe sous forme de bilan d'enthalpie dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et dans l'état final (Ex. 6 à 10).
- Connaître l'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide (Ex. 6 à 9).
- Exploiter l'extensivité de l'enthalpie et réaliser des bilans énergétiques en prenant en compte des transitions de phases (Ex. 6 à 9).

Expériences :

- Vidéo de compression et inflammation : <https://www.youtube.com/watch?v=BdinVq3h6fo>

Le statut de l'énergie en thermodynamique a été formalisé au chapitre précédent : nous avons vu qu'il est possible de la caractériser de manière uniquement macroscopique, c'est-à-dire à partir de quantités mesurables à notre échelle. Ainsi, l'énergie interne d'un corps dont la quantité de matière est connue s'exprime en fonction de la température et du volume, voire même uniquement de la température dans le cas des modèles du gaz parfait et de la phase condensée incompressible et indilatable (PCII). Nous sommes donc en mesure de déterminer la variation d'énergie entre deux états d'un même système.

De plus, l'intérêt du concept d'énergie vient du fait que son évolution est fortement contrainte : l'énergie est constante pour un système isolé, il faut une action du milieu extérieur pour la modifier. Le lien entre ces « actions extérieures » que nous allons détailler et la variation d'énergie constitue l'un des piliers de la thermodynamique, appelé **premier principe de la thermodynamique**. Son application pratique justifiera l'introduction d'une nouvelle grandeur, l'enthalpie, simplifiant l'énoncé de ce principe.

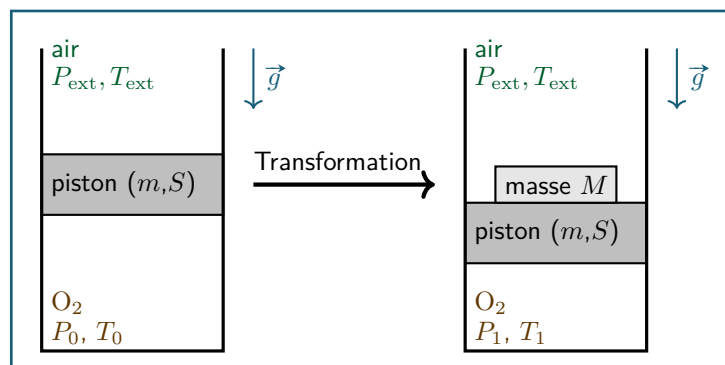
I. Caractériser les transformations d'un système

I.1 Transformation d'un système

Au cours du chapitre précédent, nous avons décrit les systèmes thermodynamiques à l'équilibre. Pour modifier leur énergie, il s'agit de les faire évoluer d'une certaine manière d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final : on parle de **transformation**.

Par exemple, considérons du dioxygène contenu dans un cylindre fermé par un piston (de masse m et section S) le séparant de l'air extérieur de température $T_{\text{ext}} = 300 \text{ K}$ et pression $P_{\text{ext}} = 1 \text{ bar}$: nous déjà avons montré qu'à l'équilibre $T_0 = T_{\text{ext}}$ et $P_0 = P_{\text{ext}} + \frac{mg}{S}$. En ajoutant une masse M sur le piston, un état d'équilibre différent est atteint, de température $T_1 = T_{\text{ext}}$ et pression $P_1 = P_{\text{ext}} + \frac{(m+M)g}{S}$: nous avons réalisé une transformation.

Étant donné que $T_1 = T_0$, l'énergie du dioxygène n'est pas modifiée dans le modèle du gaz parfait : une transformation ne la fait pas nécessairement varier.



Il existe de nombreuses transformations reliant ces états initial et final : au lieu de déposer brutalement une masse M , on peut par exemple placer successivement deux masses $M/2$. Toutes ces transformations auront en commun la variation d'énergie totale $\Delta E = E_f - E_i$, ne dépendant que des deux états initial et final (l'énergie est une fonction d'état). En revanche, si nous nous intéressons à l'action du milieu extérieur, c'est-à-dire à la façon dont l'énergie est ou non échangée, la situation est très différente et il devient nécessaire de préciser la manière dont s'est opérée la transformation. Pour cela, précisons quelques termes couramment employés.

Définition : transformation et qualificatifs

L'évolution d'un système entre deux états d'équilibre s'appelle une transformation. On la qualifie de :

- **isochore** si le volume du système ne varie pas ;
- **isobare** si la pression du système ne varie pas ;
- **isotherme** si la température du système ne varie pas ;
- *
 - **monobare** si la pression extérieure ne varie pas ;
 - **monotherme** si la température extérieure ne varie pas ;
 - **mécaniquement réversible** si la transformation est lente et que les pressions du système et de l'extérieur sont à tout instant égales (on parle également de transformation quasi-statique) $P_{\text{ext}}(t) = P_{\text{int}}(t)$.

On peut retenir que le qualificatif *iso* contraint l'évolution du système et *mono* celui de l'extérieur.

La transformation représentée précédemment n'est ni isochore ni isobare, les pression et volume finaux de dioxygène étant différents des valeurs initiales. Sans autre indication de la manière dont elle est effectuée, elle peut ou non être isotherme, monobare ou monotherme, par exemple :



- déposer brutalement une masse M entraîne une évolution monobare (la pression extérieure subie par le système, $P_0 + \frac{(m+M)g}{S}$, reste constante), monotherme (T_{ext} ne varie pas) mais n'a aucune raison d'être isotherme ou mécaniquement réversible. En fait, suite à cette modification brusque, la température au sein du système n'a même aucune raison d'être uniforme.
- placer successivement $N \gg 1$ masses M/N en attendant entre chaque dépôt mène en revanche à une évolution beaucoup plus « douce » : elle sera monotherme mais aussi isotherme et mécaniquement réversible. Cependant, elle ne sera pas monobare, la pression extérieure subie par le système évoluant progressivement de $P_0 + \frac{mg}{S}$ à $P_0 + \frac{(m+M)g}{S}$.

1.2 Convention de signe

♥ Convention de signe ♥

On précise dans toute la suite la convention adoptée pour la suite. Tout transfert énergétique est compté **algébriquement** :

- *
 - il est positif si l'énergie est effectivement reçue par le système ;
 - il est négatif sinon

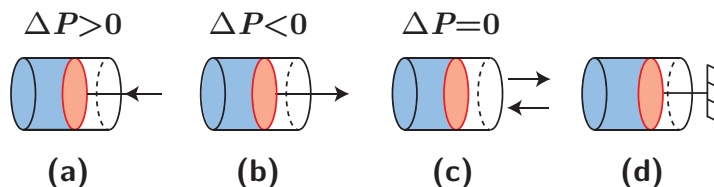
Voyons sous quelles formes on peut faire varier l'énergie $E = E_c + E_p + U$ du système.

Remarquons qu'il est possible de faire l'analogie avec un compte bancaire : toute rentrée d'argent est comptée positivement, toute sortie est comptée négativement.

1.3 Transformation mécanique

a) Définitions

Différentes actions mécaniques peuvent se produire, et engendrer un transfert d'énergie : le **travail**, noté W , qui a déjà été défini et calculé au chapitre M3. Indiquons ci-dessous le sens du transfert d'énergie selon l'action effectuée.



- une **compression** augmente la pression extérieure en diminuant le volume. Un travail est alors fourni par l'opérateur et donc reçu par le système $W > 0$;
- une **détente** diminue la pression extérieure en augmentant le volume. Un travail est alors transféré du système vers l'extérieur $W < 0$;
- une évolution **monobare** : le travail peut être positif ou négatif selon que le volume intérieur est amené à augmenter ou diminuer par d'autres actions (changement de température, par exemple) ;
- une évolution **isochore** : il n'y a pas de travail échangé vu que le volume est fixé, $W = 0$.

b) Travail des forces de pression

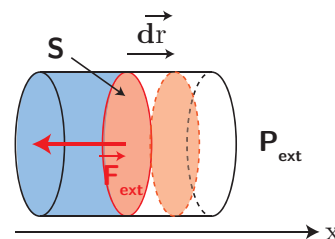
Bien évidemment il peut s'agir du travail de forces telles que le poids, mais une force retient particulièrement notre attention : la force de pression. Cherchons quel travail est effectué par les forces de pression, sur un cas simple mais que l'on peut généraliser.

* La pression **extérieure** au système implique une force de pression dirigée vers l'intérieur du système $\vec{F}_p = -P_{\text{ext}}S\vec{e}_x$. On peut calculer le travail élémentaire dû au déplacement $d\vec{r} = dx\vec{e}_x$ (sur le schéma, $dx > 0$) :

$$\delta W_p = \vec{F}_p \cdot d\vec{r} = -P_{\text{ext}}Sdx = -P_{\text{ext}}dV \quad (2.1)$$

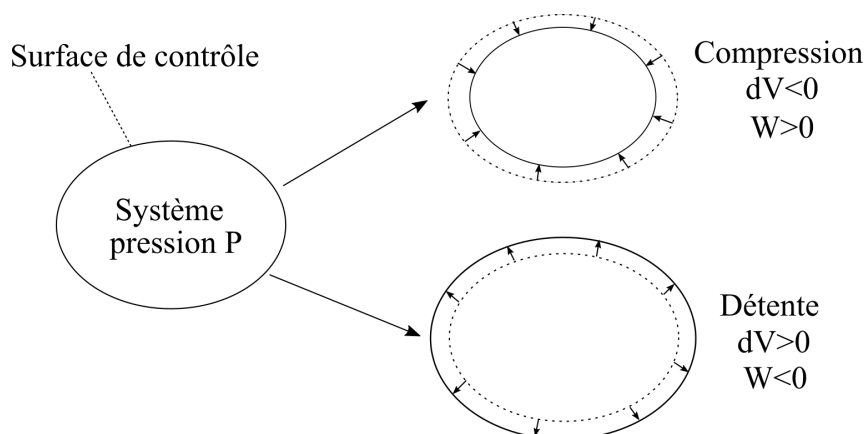
où dV est la variation de volume du système.

On peut immédiatement interpréter le signe :



Signe du travail des forces pressantes

- Si le système subit une compression, son volume diminue, $dV < 0$, et $\delta W_p > 0$. Le système reçoit effectivement un travail de la part des forces de pression.
- Si le système subit une détente (ou dilatation), son volume augmente, $dV > 0$, et $\delta W_p < 0$. Le système fournit effectivement un travail mécanique à l'extérieur.



Le travail total se calcule alors *via* une intégrale :

Travail des forces extérieures de pression

* Au cours d'une transformation, le travail reçu par le système de la part des forces extérieures de pression se met sous la forme :

$$W_{A \rightarrow B}(\vec{F}_p) = - \int_A^B P_{\text{ext}} dV \quad (2.2)$$

où P_{ext} est la pression extérieure et dV la variation infinitésimale de volume du système.

Notons que le travail des forces de pressions ne dépend *a priori* pas seulement des volumes initial et final. Les forces de pression sont *a priori* non conservatives.

Exemples à savoir retrouver rapidement :

- transformation isochore : le volume étant inchangé, le travail des forces de pression est nul $W = 0$;
- transformation monobare : $P_{\text{ext}} = \text{cste}$, ainsi $W = -P_{\text{ext}} \int dV = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i)$.

- transformation isotherme mécaniquement réversible d'un gaz parfait $P_{\text{ext}}(t) = P_{\text{int}}(t)$:

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} dV = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{int}} dV \quad (2.3)$$

$$= - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = -nRT [\ln(V)]_{V_i}^{V_f} = nRT \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right) \quad (2.4)$$

Dans ces deux derniers cas de figure, on constate que le signe est cohérent avec la variation de volume.

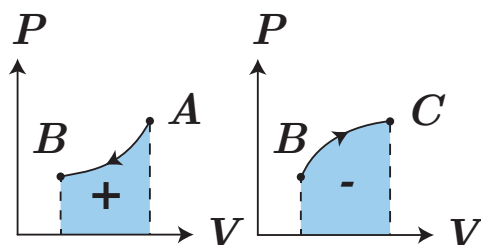
c) Interprétation géométrique du travail des forces de pression

On peut effectuer une interprétation simple dans le diagramme de Clapeyron pour des transformations mécaniquement réversibles : au signe près l'intégrale du travail des forces de pression correspond à l'aire sous la courbe $P = f(V)$.

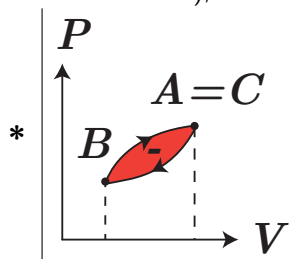
Exercice

Déterminer le lien entre l'aire sous la courbe et le signe du travail suivant qu'on se déplace de la gauche vers la droite ou de la droite vers la gauche dans un diagramme de Clapeyron.

Le signe est guidé par le sens de parcours, et donc par la diminution (signe +) ou l'augmentation (signe -) de volume.



On peut par ailleurs évoquer les évolutions cycliques (on part d'un point et on y revient suite à des transformations), le travail est alors la somme des travaux sur les différentes portions :



- soit on le parcourt dans le sens horaire, auquel cas $W_{\text{cycle}} < 0$ et le système effectue un **cycle moteur** car le système fournit du travail à l'extérieur.
- soit on parcourt le cycle dans le sens trigonométrique, auquel cas $W_{\text{cycle}} > 0$ et le système effectue un **cycle récepteur** car le système consomme du travail ;

I.4 Transferts thermiques

Le travail n'est pas la seule solution pour modifier l'énergie du système. Le fait par exemple de mettre en contact le système avec un objet chaud ou froid peut permettre d'augmenter l'énergie interne du système sans pour autant qu'il y ait de force macroscopique qui travaille : on parle alors de **transfert thermique** avec le milieu extérieur. L'énergie associée sera notée Q . Il n'y a transfert d'énergie spontanément sous forme de chaleur que du système de température la plus élevée vers celui de température plus basse.

a) Différents types de transferts thermiques

On distingue trois façons d'effectuer des échanges thermiques entre le système et l'extérieur :

- La **conduction thermique** pour deux systèmes en contact physique avec un milieu matériel immobile : ce transfert est issu des chocs microscopiques, les atomes constitutifs étant animés d'un mouvement d'agitation thermique dont la vitesse dépend de la température.

Exemple : une barre métallique chauffée à une extrémité s'échauffe à l'autre extrémité

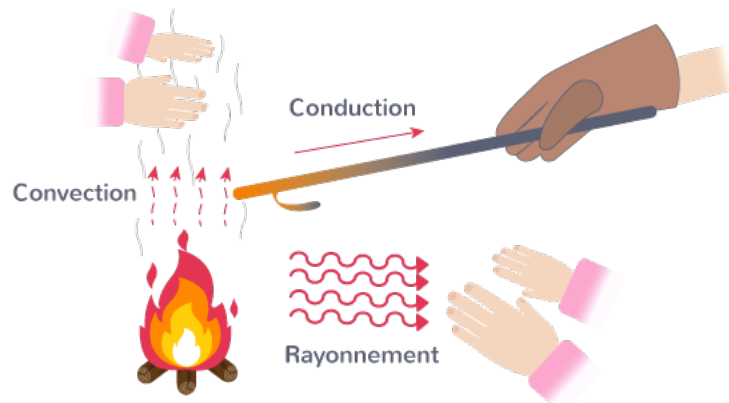
- La **convection thermique** met en jeu un fluide en mouvement pouvant prélever en surface du système de l'énergie. À noter qu'il existe une convection naturelle : la densité d'un liquide ou d'un gaz étant plus faible avec la température, des courants se créent (dans l'air, dans une casserole, dans l'atmosphère terrestre,...).

Exemple : panaches d'air chaud au-dessus d'une bougie se mélangeant avec l'air ambiant

- Le **rayonnement thermique** d'ondes électromagnétiques est le seul type de transfert thermique ne nécessitant pas de milieu matériel. Selon la température, la longueur d'onde d'émission varie.

On peut bloquer les rayonnements à l'aide d'un miroir réfléchissant (mais attention, un miroir ne réfléchit que certaines longueurs d'onde).

Exemple : le Soleil qui chauffe la Terre, une lampe puissante,...



b) Modélisation de l'environnement

La dépendance en température des transferts thermiques fait qu'il est souvent nécessaire, lorsqu'on doit les traiter de manière quantitative, de modéliser l'environnement extérieur par des systèmes modèles appelés **thermostats**, à savoir des corps dont la température est fixe. Ceci est naturel dans de nombreuses situations : en jetant un galet dans un lac, on s'attend à ce que seule la température du galet évolue, le lac pouvant ainsi être modélisé par un thermostat. De même, lorsqu'au cours des exemples précédents nous avons considéré l'air extérieur « à T_{ext} » sans plus d'indication, l'hypothèse de thermostat était implicite.

Il n'est cependant pas toujours possible d'assimiler le milieu extérieur à un thermostat ; par exemple, mettre un glaçon dans un verre d'eau mène à des variations de températures de ces deux corps. D'après le vocabulaire propre aux transformations précédemment introduit, la présence d'un unique thermostat assure le caractère **monotherme** de l'évolution.

En comparant l'efficacité des transferts thermiques avec les autres phénomènes en jeu, on peut simplifier la modélisation du système :

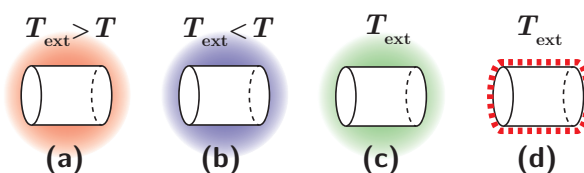
- **si les transferts thermiques sont efficaces**, c'est-à-dire rapides et importants, alors la température du système sera toujours très proche de celle du thermostat et la transformation devient **isotherme**. Pour se mettre dans cette situation, on a recours à de très bons conducteurs thermiques (comme les métaux) ainsi qu'une mise en mouvement du fluide constituant le thermostat (par exemple une circulation d'eau) : l'interface entre le système et le thermostat est alors dite **diatherme**.

- la transformation peut être adiabatique ($Q = 0$) :

- soit l'utilisation de matériaux isolants (la laine de verre) ou encore de parois réfléchissantes empêchant les transferts radiatifs permet de se placer dans cette limite : l'interface entre le système et le thermostat est **athermane**, et le système est **calorifugé**.
- **Soit les transferts thermiques sont lents par rapport au temps d'étude de la transformation** (ou de manière équivalente la transformation est très rapide), il est possible de négliger les transferts thermiques.

c) Bilan : types de transformations d'un point de vue thermique

Indiquons quelques exemples de transferts :



Bilan : types de transformations d'un point de vue thermique

- a) un **chauffage** lors d'une augmentation de la température du système par un apport de transfert thermique $Q > 0$;

Contrairement au cas du thermostat, nous ne pourrions pas justifier quantitativement quand se placer dans telle ou telle limite cette année, cela est reporté à l'an prochain.

*

- b) un **refroidissement** dans le cas contraire ;
- c) lors d'une évolution **monotherme**, le signe de Q est déterminé par les évolutions internes au système (par exemple dans le cas d'une compression, le gaz va s'échauffer puis céder de l'énergie à l'extérieur $Q < 0$) ;
- d) une évolution **adiabatique** si le système ne permet aucun échange d'énergie sous forme de chaleur $Q = 0$.

Notons qu'on ne peut pas calculer explicitement le transfert thermique (sauf si $Q = 0$), on ne pourra le faire qu'à partir de la connaissance de toutes les autres formes d'échanges d'énergie du système.

I.5 Exemples d'application

Exercice

Pour chacune des situations suivantes, proposer une modélisation convenable : choix du système, type de transformation (compression, détente, chauffage, refroidissement) et sa ou ses caractéristiques (monobare, isobare, isochore, monotherme, isotherme, adiabatique) puis détailler ensuite qualitativement le sens des transferts énergétiques entre le système et le milieu extérieur. Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.

1. Un ballon dont l'enveloppe est supposée parfaitement déformable est placé au contact de l'atmosphère. Au cours de la journée, la température extérieure augmente progressivement.

Système : gaz contenu dans le ballon. Transformation : chauffage isobare (sous réserve de toujours négliger l'influence de la forme du ballon sur le volume = tension superficielle, dans les faits $P_{\text{ext}} \neq P_{\text{int}}$) mécaniquement réversible (lent). Le volume doit augmenter donc $W < 0$ et réception d'énergie thermique donc $Q > 0$

2. Le même ballon est sorti d'une habitation au cours de l'après-midi, alors que sa température est inférieure à la température extérieure qui reste constante.

Transformation : chauffage monotherme et isobare. Le volume doit augmenter donc $W < 0$ et réception d'énergie thermique donc $Q > 0$

3. Une bouteille rigide fermée contenant un gaz est placée dans un réfrigérateur de température fixe.

Système : gaz contenu dans la bouteille rigide. Refroidissement monotherme et isochore. Le volume est constant donc $W = 0$ et transmission d'énergie thermique à l'air du réfrigérateur donc $Q < 0$.

4. De l'air est enfermé dans un pneu et dans le corps d'une pompe à vélo. On actionne rapidement la pompe pour réduire le volume du corps de pompe à zéro.

Système {air contenu dans le pneu et le corps de la pompe}. Transformation : compression adiabatique (car rapide). Le volume doit diminuer donc $W > 0$ et le transfert thermique est nul $Q = 0$. La température augmente (malgré $Q = 0$!)

5. Le même coup de pompe est donné de manière extrêmement lente. La température extérieure reste constante.

pour le même système, compression isotherme mécaniquement réversible : comme c'est lent, les échanges thermiques permettent d'équilibrer la température intérieure à celle extérieure $Q < 0$ (normalement il y a un échauffement du fait de la diminution du volume), et la compression implique $W > 0$.

6. Un gaz est enfermé dans une enceinte rigide et calorifugée. Dans cette enceinte se trouve une résistance électrique alimentée que l'on branche plusieurs minutes.

Système : gaz contenu dans l'enceinte. Chauffage isochore. Attention, ce n'est pas une transformation adiabatique du fait de la résistance électrique qui fournit un transfert thermique au gaz $Q > 0$ sans travail $W = 0$.



Ne pas confondre une transformation isotherme et adiabatique : pour qu'une transformation puisse être isotherme, il faut que le système puisse évacuer aisément son surplus d'énergie ce qui nécessite des transferts thermiques. À l'inverse, dans la grande majorité des cas la température du système évolue lors d'une transformation adiabatique !

II. Le premier principe

II.1 Bilan macroscopique sur une grandeur extensive

Prenons un exemple imagé. Soit N le nombre d'animaux soignés au CHU vétérinaire de Nantes. Ce nombre varie dans le temps :

- admission de quelques chiens, chats, etc. ;
- sortie des animaux en fin d'hospitalisation ;
- naissances ;
- décès de quelques animaux dans le service de soins intensifs.

La variation du nombre d'animaux hospitalisés entre deux dates données peut ainsi s'écrire :

Variation de $N = (\text{nb d'animaux entrants} - \text{nb d'animaux sortants}) + (\text{nb de naissances} - \text{nb de décès})$.

On peut généraliser pour une grandeur extensive X , avec pour bilan :

Variation de $X = (\text{ce qui entre} - \text{ce qui sort}) + (\text{ce qui est créé} - \text{ce qui est détruit})$

On introduit deux grandeurs algébriques :

- une grandeur d'échange $X_{\text{échangée}} = (\text{ce qui entre} - \text{ce qui sort})$ notée aussi $X_{\text{reçue}}$ (positive ou négative) ;
- une grandeur de création $X_{\text{créée}} = (\text{ce qui est créé} - \text{ce qui est détruit})$.

Le bilan macroscopique s'écrit alors $\Delta X = X_{\text{échangée}} + X_{\text{créée}}$.

On parle d'**équation de conservation** lorsque $\Delta X = X_{\text{échangée}}$ c'est-à-dire si $X_{\text{créée}} = 0$. C'est le cas de certaines quantités (masse, charge électrique, énergie,...).

II.2 Énoncé

Un point essentiel est que l'énergie interne est une **fonction d'état** : on a vu au chapitre précédent qu'il s'agit donc d'une fonction qui dépend des variables d'état du système. Mais un point encore plus important à souligner et que, par conséquent, la variation d'énergie ne dépend PAS de la façon dont la transformation est réalisée, elle dépend seulement de l'état initial et final. Ainsi va-t-on avoir des échanges d'énergie soit grâce à un travail mécanique, soit grâce à un transfert thermique, soit les deux en même temps.

Premier principe

La variation d'énergie interne d'un système **fermé**, entre deux états initiaux (indiqué i) et finaux (indiqué f) d'une transformation vérifie

*

$$\Delta U + \Delta E_c = W + Q \quad (2.5)$$

avec W le travail de l'ensemble des forces extérieures (conservatives ou non) et Q le transfert thermique. Ces deux grandeurs sont **algébriquement reçues** par le système.

Le premier principe est une équation de **conservation de l'énergie** : on peut réécrire l'équation sous la forme $\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = \Delta E = E_{\text{échangée}} = W_{\text{nc}} + Q$ où W_{nc} correspond alors aux

travaux des forces non conservatives.

Dans les faits, les systèmes considérés seront souvent sans mouvement d'ensemble, et l'on utilise de manière très fréquente :

$$\Delta U = W + Q$$

Notons d'ailleurs que même avec des interactions et un déplacement macroscopique, les ordres de grandeur mis en jeu entre ΔE_p et ΔU ou W_{nc} sont très différents de sorte à pouvoir négliger ΔE_c ou ΔE_p . Cf. exercice 2.8.



Il faut bien distinguer les notations, on **n'écrit pas** ΔW ou ΔQ et on ne dit JAMAIS "variation de travail/transfert thermique" car ces deux grandeurs dépendent du chemin parcouru, comme on a pu le voir au moins pour le travail des forces de pression ; alors que **l'énergie interne est une fonction d'état et ne dépend que du point de départ et de celui d'arrivée.**

On observe une similitude avec $\Delta E_m = W_{nc}$ du théorème de l'énergie mécanique !

II.3 Exemples

a) Échauffement d'un gaz par compression

Reprenons l'exemple de la vidéo de compression avec inflammation.

- Système : gaz contenu dans l'enceinte fermée.
- Modélisation : on effectue une compression brutale du gaz par déplacement d'un piston. On effectue quelques hypothèses :
 - la transformation est adiabatique car brutale, les échanges thermiques sont très lents en comparaison de la transformation mécanique qui s'opère, donc $Q = 0$;
 - on considère de l'air, que l'on modélise comme un gaz parfait diatomique où $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$.

$$\text{Ainsi } U_f - U_i = \frac{5}{2}nR(T_f - T_i).$$

- Calcul du travail de la force que l'on applique sur le piston. On la suppose constante, soit $W_{nc} = F\Delta\ell$ avec $\Delta\ell$ la course du piston durant la transformation.
- L'application du premier principe au système durant la transformation permet donc d'écrire que :

$$U_f - U_i = W_{nc} + Q \iff \frac{5}{2}nR(T_f - T_i) = F\Delta\ell \iff T_f = T_i + \frac{2F\Delta\ell}{5nR} \quad (2.6)$$

Avec $F \sim 40 \text{ N}$, $P_i = 1 \text{ bar}$ et $T_i = 300 \text{ K}$ pour un tube de diamètre $d = 1 \text{ cm}$ et de longueur $L = 15 \text{ cm}$ avec une course de $\Delta\ell = 10 \text{ cm}$ (ordre de grandeur au regard de la vidéo), il vient

$$T_f = T_i + \frac{2F\Delta\ell T_i}{5P_i V_i} = T_i + \frac{2FT_i\Delta\ell}{5P_i\pi(d/2)^2L} \sim 707 \text{ K} \simeq 400^\circ\text{C} \quad (2.7)$$

Cela explique bien l'auto-inflammation du morceau de coton (à partir de 300°C), et explique le principe de base du fonctionnement du moteur diesel qui n'a pas de système d'allumage et fonctionne par auto-inflammation de son combustible.

b) Échauffement isochore d'un gaz

- Système : gaz parfait enfermé dans une enceinte indéformable.
- Modélisation : On chauffe le gaz et lors de la transformation, la variation de température de ce gaz est notée $T_f - T_i > 0$. Il s'agit donc d'un échauffement, et il a la particularité d'être isochore car le volume est constant au cours de la transformation.
- Appliquons donc le premier principe au gaz : $U_f - U_i = W_{nc} + Q$ avec $W_{nc} = 0$ si on ne considère que les forces de pression, dont le travail est ici nul car le volume est inchangé. De plus, $U_f - U_i = C_V(T_f - T_i)$ (en supposant que C_V est indépendant de la température). Ainsi

$$Q = C_V(T_f - T_i) \quad (2.8)$$

ce qui permet de connaître l'énergie échangée sous forme de transfert thermique.

En réalité, le calcul se doit d'être plus précis, car la force exercée conditionne la pression finale du gaz, comme on atteindra un équilibre mécanique. Donc si on impose la course du piston, la force associée n'est PAS choisie au hasard...

c) Compression isotherme réversible



Exercice

Comprimons doucement un gaz parfait contenu dans un piston de sorte que la transformation soit mécaniquement réversible et donc $P_{\text{ext}} = P$. On suppose de plus que la transformation est isotherme, en considérant que l'on va suffisamment lentement pour que l'équilibre thermique avec l'extérieur (considéré comme un thermostat à la température T_0) puisse s'établir à chaque instant. Calculer le transfert thermique durant cette transformation.

U ne dépend que de T pour un gaz parfait implique que $U_f = U_i$ pour une transformation isotherme. Donc l'application du premier principe conduit à $0 = W_{nc} + Q$ et donc

$$Q = -W_{nc} = \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} dV = \int_{V_i}^{V_f} P dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT_0}{V} dV = nRT_0 [\ln(V)]_{V_i}^{V_f} \quad (2.9)$$

$$= nRT_0 \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) < 0 \quad (2.10)$$

si on comprime. Par conséquent tout le travail fourni par l'opérateur est évacué du système sous forme d'énergie thermique.

d) Notion de thermostat

Supposons que deux systèmes de capacités thermiques $C_{V,1}$ et $C_{V,2}$ échangent de l'énergie thermique. À quelle condition le premier système joue le rôle de thermostat, c'est-à-dire que sa variation de température est très inférieure à celle du second système ?

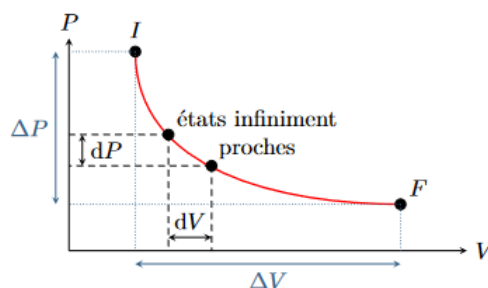
$\Delta U_1 = C_{V,1} \Delta T_1$ et $\Delta U_2 = C_{V,2} \Delta T_2$. Or l'ensemble des deux systèmes sont isolés donc $\Delta U = 0 = C_{V,1} \Delta T_1 + C_{V,2} \Delta T_2$ donc si on souhaite que $\left| \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2} \right| \ll 1$, il faut que $\frac{C_{V,2}}{C_{V,1}} \ll 1$, c'est-à-dire que **la capacité thermique du thermostat doit être bien plus grande que celle du corps avec lequel il est mis en contact.**

On peut imaginer un autre thermostat constitué d'un système diphasé, typiquement le cas de l'équilibre liquide-vapeur impose une température constante tant que les deux états sont présents.

Définition

On appelle **thermostat** un système thermodynamique dont la température ne varie pas quels que soient les transferts thermiques échangés. Il est alors supposé de capacité thermique infinie.

II.4 Expression du premier principe entre deux états voisins



Une transformation est dite **infinitésimale** lorsque les états initial et final sont infiniment proches. les variations des grandeurs d'état du système sont elles aussi infinitésimales, voir ci-contre pour une illustration dans le diagramme de Watt. Pour indiquer que la transformation est infinitésimale, ces variations sont notées dT , dP , dU , etc. avec le symbole d de la différentielle qui remplace le symbole Δ .

On peut ainsi réécrire le premier principe entre deux états très proches en utilisant la différentielle :

Premier principe infinitésimal

La variation d'énergie totale d'un système **fermé**, entre deux états très proches d'une transformation est

$$dU + dE_c = \delta W + \delta Q \quad (2.11)$$

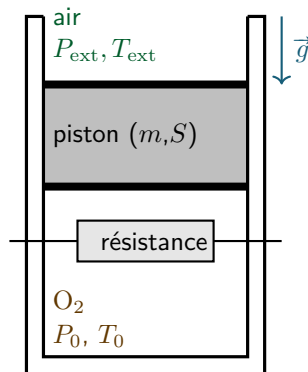
avec dU la variation infinitésimale d'énergie interne, dE_c la variation infinitésimale d'énergie cinétique et δW_{nc} le travail de l'ensemble des forces extérieures infinitésimal et δQ le transfert thermique infinitésimal.

On peut aussi l'écrire $dU + dE_c + dE_p = dE = \delta W_{nc} + \delta Q$ avec δW_{nc} le travail élémentaire des forces non conservatives et dE_p la variation d'énergie potentielle infinitésimale. On le réécrit régulièrement $dU = \delta W + \delta Q$

III. La fonction enthalpie

III.1 Exemple introductif

Considérons encore une fois du dioxygène contenu dans un cylindre et fermé par un piston de masse m et section S . Comme l'indique la figure ci-dessous, son état initial est à pression P_0 et température T_0 . Nous cherchons à augmenter sa température et disposons pour cela d'une résistance chauffante pouvant générer un transfert thermique Q fourni au gaz. Pour que la température finale ne soit pas celle du thermostat, il est nécessaire de calorifuger les parois du cylindre ainsi que le piston. Enfin, nous pouvons bloquer le déplacement du piston. Déterminons la température finale T_f à l'issue du chauffage, suivant que le piston est libre ou non de se mouvoir.



Commençons par définir le système étudié : il s'agit du dioxygène ; l'absence d'échange de matière nous indique qu'il s'agit d'un système fermé. Nous appliquons ensuite le premier principe en évaluant séparément les termes qu'il comporte :

- En considérant le dioxygène comme un gaz parfait, son énergie interne ne dépend que de la température (première loi de Joule), et par définition de la capacité thermique à volume constant,

$$\Delta U = C_{v,O_2}(T_{f,x} - T_i) \quad (2.12)$$

avec $x = m$ ou b respectivement pour le piston mobile ou bloqué.

- Le transfert thermique Q est fixé par l'opérateur. Étant donné que cette opération apporte de l'énergie au dioxygène, $Q > 0$.
- Le travail des forces de pression, quant à lui, dépend du déroulement de la transformation (piston bloqué ou non), ainsi

- Si le piston est bloqué, $W(\vec{F}_p) = 0$ et

$$Q = \Delta U = C_{v,O_2}(T_{f,b} - T_i) \quad (2.13)$$

Le transfert thermique est intégralement converti en énergie interne.

- Si le piston est mobile, étant donné que la pression extérieure vue par le dioxygène P_0 est constante, l'évolution est monobare d'où

$$W(\vec{F}_p) = -P_0\Delta V = -nR(T_{f,m} - T_i) \quad (2.14)$$

La seconde égalité étant obtenue en appliquant la loi des gaz parfaits aux états initial et final, de pression P_0 . Le premier principe donne

$$Q = \Delta(U + P_0V) = (C_{v,O_2} + nR)(T_{f,m} - T_i) \quad (2.15)$$

* Lorsque le piston est mobile, un même transfert thermique entraîne une élévation de température moindre. En effet, cet apport d'énergie sert non seulement à augmenter l'énergie interne du gaz, mais aussi à compenser le travail fourni à l'extérieur par les forces de pression. En comparant (2.13) et (2.15), nous constatons que tout se passe comme si l'énergie interne était remplacée par une autre fonction d'état, $U + P_0V$.

III.2 Fonction d'état enthalpie H

Dans le cas de transformations monobares, cas très courant dès que des systèmes sont en contact avec l'atmosphère, il peut être plus intéressant de considérer, pour effectuer un bilan d'énergie, une fonction d'état différente de l'énergie interne. En effet, on peut écrire dans ce cadre :

$$W = -P_0(V_f - V_i) + W_u \quad (2.16)$$

où W_u est le travail de toutes les forces extérieures autres que celles de pression appelé encore **travail utile** et comme la transformation est monobare et l'équilibre mécanique réalisé aux instants initiaux et finaux : $P_{\text{ext}} = P_0 = P_i = P_f$. On a alors en appliquant le premier principe :

$$U_f - U_i + E_{c,f} - E_{c,i} = -P_0(V_f - V_i) + W_u + Q \quad (2.17)$$

soit

$$U_f + P_f V_f - (U_i + P_i V_i) + E_{c,f} - E_{c,i} = H_f - H_i + E_{c,f} - E_{c,i} = W_u + Q \quad (2.18)$$

* où l'on voit apparaître à la place de U une fonction d'état appelée **enthalpie** notée H vérifiant

$$H = U + PV \quad (2.19)$$

avec P est la pression du système. Il s'agit d'une fonction homogène à une **énergie**, elle est **extensive**, comme U et le produit PV le sont, et **additive**.

Premier principe en évolution monobare

Dans le cas d'une transformation **monobare d'un système fermé avec équilibre mécanique initial et final**, le premier principe se réécrit :

$$\Delta H + \Delta E_c = W_u + Q \quad (2.20)$$

avec W_u le travail utile correspondant aux travail des forces extérieures autres que celles de pression et Q le transfert thermique.

Cette écriture est *a fortiori* valable pour le cas des transformations isobares. Dans les cas courants de cette année $\Delta H = W_u + Q$.

Exemples simples :

- Pour une transformation isobare sans autre travail que celui des forces de pression, on relie directement la variation d'enthalpie avec la chaleur échangée $\Delta H = Q$
- Une transformation isobare et adiabatique se fait à enthalpie constante $\Delta H = 0$

À retenir

- la plupart des transformations au laboratoire se font à **pression constante** : on fait donc intervenir préférentiellement la fonction **enthalpie H**, nous évitant de calculer le travail des forces de pression ;
- tandis que les transformations **isochores** font préférentiellement intervenir l'**énergie interne U**, car le travail des forces de pression est nul.

Voyons comment exprimer la variation d'enthalpie pour les systèmes modèles du chapitre précédent.

III.3 Enthalpie et capacité thermique à pression constante

a) Définition

De manière très similaire à ce qui avait été fait concernant l'énergie interne, on définit une **capacité thermique à pression constante**, notée C_p telle que $C_p = \frac{dH}{dT}$ et donc, lorsque C_p est indépendante de la température,

$$\Delta H = C_p(T_f - T_i) \quad (2.21)$$

b) Cas du gaz parfait

* | Pour un gaz parfait, on a $H = U + PV = U + nRT$. Donc $H_m = U_m(T) + RT$

Deuxième loi de Joule

La deuxième loi de Joule consiste à considérer que l'enthalpie molaire ne dépend que de la température. Le gaz parfait suit donc la deuxième loi de Joule.

L'expression de l'enthalpie permet d'écrire en dérivant par rapport à la température que $C_p = C_v + nR$, soit en divisant par la quantité de matière on aboutit à la **relation de Mayer** :

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R \quad (2.22)$$

La capacité thermique à pression constante est donc plus élevée qu'à volume constant, et l'on introduit le rapport (appelé parfois coefficient adiabatique) :

*
$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} > 1 \quad (2.23)$$

ce qui permet d'écrire des relations usuelles :

$$C_{v,m} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_{p,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \quad (2.24)$$

Exemples :

▪ Gaz parfait monoatomique, $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$, donc $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$ soit $\gamma_{\text{mono}} = \frac{5}{3}$;

▪ gaz parfait diatomique à température ambiante $C_{v,m} = \frac{5}{2}R$, donc $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$ soit $\gamma_{\text{dia}} = \frac{7}{5}$.

c) Cas de la phase condensée incompressible et indilatable

Pour les liquides et solides, on a vu que l'énergie interne ne dépendait que de la température. Il n'en est plus de même pour l'enthalpie de manière rigoureuse, néanmoins on peut effectuer une approximation : comme $U_f - U_i = nC_{v,m}(T_f - T_i)$, $H_f - H_i = nC_{v,m}(T_f - T_i) + nV_m(P_f - P_i)$, et comme le volume molaire est particulièrement faible, $C_{v,m}\Delta T \gg V_m(P_f - P_i)$.

Capacité thermique d'une phase condensée

* | Pour une phase condensée, les capacités thermiques à volume ou pression constantes sont sensiblement égales, on note alors simplement C indifféremment pour C_p et C_v . Ainsi $H_f - H_i \simeq C(T_f - T_i)$.

Un petit odg utile : la variation d'enthalpie d'1 kg d'eau en élevant sa température de 1 K est équivalente à la variation d'enthalpie d'1kg d'eau subissant une augmentation de pression de 40 bar !

III.4 Lois de Laplace

Dans le cadre d'une transformation vérifiant les trois conditions : **adiabatique (1)**, **mécaniquement réversible (2)** d'un gaz parfait (3), on admet la relation suivante :

$$PV^\gamma = \text{cste} \quad (2.25)$$

* En particulier, lorsque l'on connaît la pression initiale P_i , la pression finale P_f et le volume initial V_i , on peut en déduire le volume final :

$$P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma \iff V_f^\gamma = V_i^\gamma \frac{P_i}{P_f} \iff V_f = V_i \left(\frac{P_i}{P_f} \right)^{1/\gamma} \quad (2.26)$$

Il peut être utile d'exprimer cette loi à l'aide d'autres variables que (P, V) .



Exercice

Exprimer la loi de Laplace en variable (P, T) à l'aide de la relation des gaz parfaits.

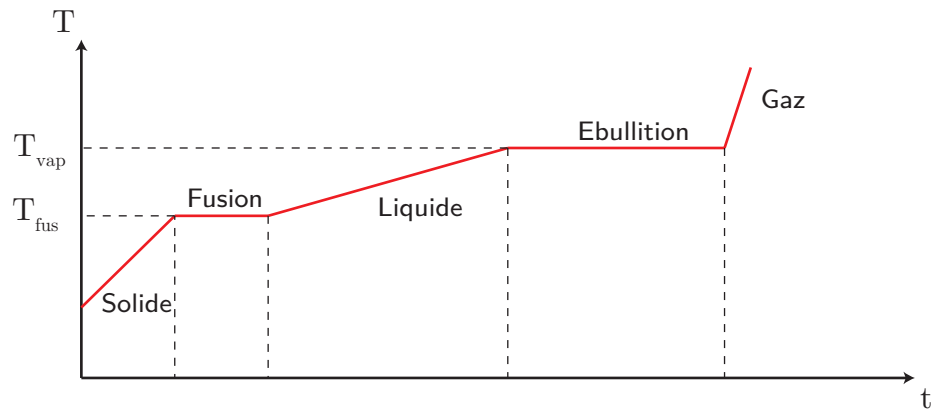
$$PV^\gamma = \text{cste} \iff P \left(\frac{nRT}{P} \right)^\gamma = P^{1-\gamma} T^\gamma \underbrace{(nR)^\gamma}_{\text{cste}} = \text{cste} \iff P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cste} \quad (2.27)$$

Cette équation est également vérifiée sous les trois conditions précitées.

III.5 Bilan d'enthalpie pour des transitions de phase

a) Étude expérimentale

On suppose que l'on dispose d'un échantillon de corps pur dans une enceinte isobare. Le corps est initialement solide, à une température inférieure à sa température de fusion. À $t = 0$ on lui apporte une puissance thermique P constante et on suit la température de l'ensemble au cours du temps :



On distingue plusieurs types d'évolutions :

- Sur les parties non horizontales, le système est monophasé : on apporte de l'énergie thermique, ce qui augmente la température de la phase.
- Sur les parties horizontales, le système est diphasé, et la température est fixée à la température de transition de phase. On apporte pourtant de l'énergie thermique au système, mais celle-ci ne se traduit pas par une hausse de température du milieu¹. Par contre, le corps pur change graduellement d'état (l'énergie thermique reçue par le système durant cette phase est égale à l'énergie nécessaire au changement d'état de la matière avec la modification des liaisons intermoléculaires).

b) Énergies et changements d'états

L'utilisation de l'enthalpie dans un bilan d'énergie est la plus appropriée : en effet, un changement d'état s'opère à pression constante (donc isobare).

On peut donc écrire que $H_f - H_i = W_u + Q$ (souvent $H_f - H_i = Q$ s'il n'y a pas de travail utile) lors du changement d'état. On parle de changement d'état :

- **endothermique** lorsqu'il y a consommation d'énergie ($\Delta H > 0$ car il faut briser des liaisons, ex : fusion, vaporisation, sublimation) ;
- **exothermique** lorsqu'il y a libération d'énergie ($\Delta H < 0$, ex : solidification, liquéfaction, condensation solide).

La variation d'enthalpie est alors mesurable si l'on connaît l'énergie thermique fournie au système, elle est alors tabulée et constitue une donnée d'un problème physique :

1. On pourrait dire de façon provocatrice « on chauffe, mais ça ne chauffe pas ! »... ce qui traduit au passage l'importance d'un vocabulaire très précis en thermodynamique, en tout cas plus précis que dans la vie courante.

De la même façon, une réaction chimique s'effectue souvent à pression constante, on est souvent amené à réaliser des bilans enthalpiques, en introduisant une enthalpie de réaction. Cela sera étudié en deuxième année.

Définition

On définit la grandeur appelée **enthalpie de changement d'état**, appelée encore **chaleur latente**, la variation d'enthalpie qui s'opère, à pression et température constante, lors de la traversée d'un palier de changement d'état 1 vers 2

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = H_2 - H_1 \quad (2.28)$$

Elle ne dépend que de la **température**.

L'habitude est de ne tabuler que les enthalpies positives, donc de prendre la phase 2 la moins ordonnée, on trouve alors couramment $\Delta H_{\text{fus}} = H_{\text{liq}} - H_{\text{sol}}$, ΔH_{vap} , ΔH_{sub} pour les chaleurs latente de fusion, vaporisation, et sublimation sachant que pour le changement d'état inverse, un signe moins apparaît, par exemple :

$$\Delta H_{\text{solidification}} = -\Delta H_{\text{fusion}} \quad (2.29)$$

On introduit le plus souvent les grandeurs massiques et molaires associées, intensives :

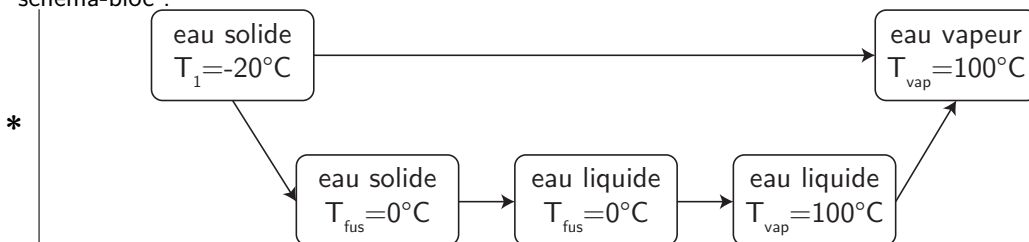
- grandeurs massiques : $\Delta h_{\text{fus}}(\text{eau}) = \ell_{\text{fus}} = 335 \text{ kJ kg}^{-1}$ à 273 K , $\Delta h_{\text{vap}}(\text{eau}) = 2260 \text{ kJ kg}^{-1}$ à 373 K.
- grandeur molaire : $\Delta H_{\text{m,fus}}(\text{eau}) = \Delta h_{\text{fus}}(\text{eau}) \times M(\text{eau}) = 6,0 \text{ kJ mol}^{-1}$

Exemple d'utilisation : $H_f - H_i = m_{\text{liq}} \Delta h_{\text{vap}}(\text{eau})$ est la variation d'enthalpie lorsqu'une masse m_{liq} de liquide est vaporisée.

c) Bilans d'enthalpie

Grâce à toutes ces grandeurs on peut effectuer des bilans d'enthalpie, qui est une **fonction d'état**. Cela signifie que la variation ne dépend que des états de départ et d'arrivée, mais pas du chemin pour y parvenir : on peut donc **décomposer toute transformation en une succession d'étapes dont on sait calculer la variation d'enthalpie**. On peut écrire par exemple que $\Delta H_{1 \rightarrow 3} = \Delta H_{1 \rightarrow 2} + \Delta H_{2 \rightarrow 3}$. Par exemple, considérons $m = 100 \text{ g}$ de glace à la température $T_1 = -20^\circ\text{C}$ que l'on chauffe dans une casserole pour la passer à l'état gazeux à $T_f = T_{\text{vap}} = 100^\circ\text{C}$. Concrètement, on observe très rapidement la fusion d'une portion de glace, en parallèle l'eau fondue peut se mettre à chauffer fortement et atteindre T_{vap} et s'évaporer, et *in fine* tout le glaçon va se transformer en vapeur.

Pour autant on peut prendre un chemin plus « simple », que l'on peut par exemple décrire via un schéma-bloc :



Exercice

À partir du schéma bloc précédent, déterminer l'énergie thermique nécessaire à apporter pour obtenir la transformation souhaitée. On donne la capacité thermique massique de la glace $c_{\text{gl}} = 2,1 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$.

$$\Delta H = Q = \Delta H_{\text{chauff,gl}} + \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{chauff,liq}} + \Delta H_{\text{vap}} \quad (2.30)$$

$$= mc_{\text{gl}}(T_{\text{fus}} - T_1) + m\Delta h_{\text{fus}}(\text{eau}) + mc_{\text{liq}}(T_{\text{vap}} - T_{\text{fus}}) + m\Delta h_{\text{vap}}(\text{eau}) \quad (2.31)$$

$$= 0,100 \times (2,1 \times (0 - (-20))) + 335 + 4,2 \times (100 - 0) + 2260 = 306 \text{ kJ} \quad (2.32)$$

IV. Représentation de diverses transformations dans un diagramme de Clapeyron

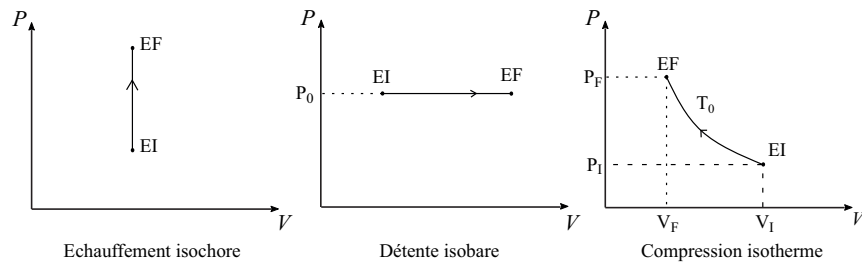


Un premier point essentiel est que l'on peut représenter dans un diagramme (P, V) une courbe de transformation à la condition que l'évolution soit mécaniquement réversible, de sorte à pouvoir définir la pression du système à chaque instant.

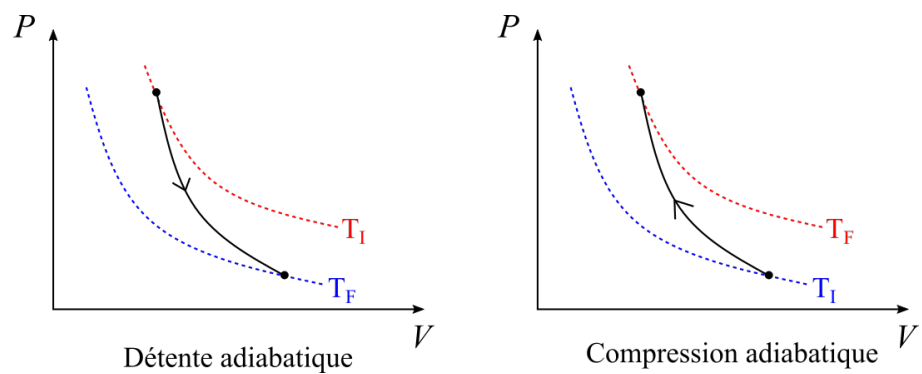


Exercice

Représenter l'allure sur un diagramme de Clapeyron un échauffement isochore, une détente isobare, une compression isotherme d'un gaz parfait.



Pour une transformation adiabatique mécaniquement réversible d'un gaz parfait, on connaît la relation $PV^\gamma = \text{cste}$. Ainsi on peut souligner la différence de pente avec une transformation isotherme : $P = \frac{\text{cste}}{V^\gamma}$, et $\gamma > 1$ conduit à une courbe de pente décroissante plus importante que l'isotherme. D'où l'allure ci-dessous.



2.1 Révisions du cours sur les transformations modèles du gaz parfait

Dans l'idéal, à faire sans regarder le cours...

On considère un gaz parfait diatomique ($\gamma = 1,4$) possédant initialement les paramètres suivants : $P_I = 1 \text{ bar}$, $T_I = 20^\circ\text{C}$, $V_0 = 1 \text{ L}$ (soit une quantité de matière de $n = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$). À partir de cet état (l'état initial est à chaque fois le même), on fait subir à ce gaz :

1. Un échauffement isochore jusqu'à la température $T_F = 100^\circ\text{C}$
2. Une détente isobare à l'issue de laquelle sa température est $T_F = 100^\circ\text{C}$.
3. Une compression adiabatique telle que $T_F = 100^\circ\text{C}$
4. Une compression isotherme telle que $P_F = 2 \text{ bar}$

Toutes les transformations seront considérées comme mécaniquement réversibles. Dans chacun des cas précédents, représenter la transformation dans un diagramme (P, V) , déterminer littéralement et numériquement les paramètres d'état à l'état final (P_F, T_F, V_F) quand ils ne sont pas donnés, ainsi que W et Q , le travail des forces pressantes et l'énergie thermique algébriquement reçus par le gaz au cours de cette transformation. Contrôler la cohérence des signes.

2.2 Transformations d'un gaz parfait

On fait passer une certaine quantité de gaz parfait d'un état d'équilibre $A (P_A, T_A, V_A)$ à un autre état d'équilibre $B (P_B = 3P_A, T_B, V_B)$ par deux chemins distincts :

- Chemin α : isochore AC puis isobare CB ;
- chemin β : isotherme AB .

On suppose que toutes les transformations sont mécaniquement réversibles.

1. Représenter les différentes transformations sur un diagramme de Clapeyron.
2. Déterminer T_B et V_B .
3. Calculer les travaux et transferts thermiques reçus par le gaz au cours des transformations α et β . Commenter les résultats obtenus.
4. Le cycle ABC (dans le sens A vers B vers C) est-il moteur ou récepteur ? Justifier.

- 1) Attention à la convexité de l'isotherme, c'est une portion d'hyperbole.
- 2) Dans la mesure du possible, essayez d'exprimer en fonction de grandeurs en A .

2.3 Diverses transformations

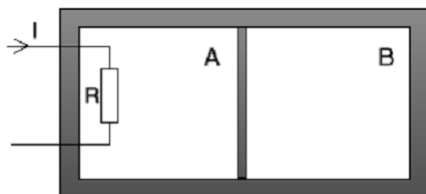
Un récipient contenant une quantité de matière $n = 1 \text{ mol}$ d'un gaz parfait monoatomique ($\gamma = \frac{5}{3}$) est fermé par un piston mobile de masse quasi-nulle. À l'extérieur se trouve l'air atmosphérique à la pression $P_0 = 1,0 \text{ bar}$ et à la température $T_0 = 298 \text{ K}$. Les parois permettent les transferts thermiques.

1. Une personne pousse très lentement le piston jusqu'à ce que la pression du gaz soit le double de la pression initiale.
 - (a) Comment peut-on qualifier cette transformation (de manière complète) ? Représenter la transformation dans un diagramme de Clapeyron.
 - (b) Quelle est la température finale du gaz ?
 - (c) Calculer le travail reçu par le gaz en fonction de n et T_0 .
 - (d) En déduire le transfert thermique Q reçu par le gaz. Faire l'application numérique.
2. On reprend l'expérience depuis le même état initial, mais en supposant que brusquement, à partir de l'instant initial, le piston est soumis à une pression extérieure constante $2P_0$.

- Comment peut-on qualifier cette transformation (de manière complète) ?
- Calculer le nouveau travail et le transfert thermique de manière littérale.
- En déduire l'état final (température et volume). Commenter par rapport à la transformation précédente.

2.4 Chauffage d'une enceinte

On étudie une enceinte de volume $2V_0$ séparée en deux par une cloison amovible avec le même volume. Elle contient du gaz parfait à la pression P_0 et la température T_0 . On note $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$. L'enceinte de gauche A est calorifugée, et celle de droite B est en contact avec un thermostat de température T_0 . On chauffe l'enceinte A de manière relativement lente à l'aide d'une résistance jusqu'à la température T_1 .



- Déterminer les volumes finaux des deux enceintes ainsi que la pression finale.
- Calculer la variation d'énergie interne de chacune des enceintes A et B ainsi que celle de l'ensemble A-B.
- Quelle est la nature de la transformation dans l'enceinte B? En déduire le travail échangé par l'enceinte A vers l'enceinte B et le transfert thermique Q_1 échangé entre B et le thermostat.
- Déterminer le transfert thermique Q_2 fourni par la résistance.
- Qu'est-ce qui change pour la transformation au niveau de l'enceinte B si on considère qu'elle est également calorifugée (et non plus en contact avec un thermostat) ?

- 4) Attention, même si l'enceinte de gauche est isolée, elle subit un apport énergétique thermique.

2.5 Chauffage d'une maison

On modélise une maison de 100 m^2 de surface au sol sur deux étages par un cube de côté $a = 10 \text{ m}$ contenant un gaz parfait diatomique. À l'intérieur de la maison se trouve un chauffage électrique de puissance $\mathcal{P}_{\text{elec}} = 2 \text{ kW}$. Pour modéliser le transfert thermique vers l'extérieur de l'habitation, on introduit une résistance thermique surfacique $r_{\text{th}} = 5 \text{ m}^2 \text{ K W}^{-1}$ lié à de bons matériaux isolants des murs, du sol et du toit (norme des maisons basses consommation). Le transfert thermique infinitésimal durant un temps dt s'écrit alors $\delta Q_{\text{pertes}} = -\frac{S}{r_{\text{th}}}(T - T_{\text{ext}})dt$ où T est la température de la maison et $T_{\text{ext}} = 5^\circ \text{C}$ la température extérieure supposée constante (y compris pour les contacts avec le sol et le plafond supposé plat).

- Justifier que le transfert thermique infinitésimal issu du chauffage électrique s'écrit $\delta Q_{\text{apporté}} = \mathcal{P}_{\text{elec}} dt$.
- En appliquant le premier principe entre deux états voisins, obtenir l'équation différentielle sur la température du gaz contenu dans la maison $T(t)$.
- Estimer la durée de chauffage de la maison à $T_f = 20^\circ \text{C}$ si on part d'une température de $T_0 = 15^\circ \text{C}$. Commenter les limites de la modélisation.

- 2) $\tau \frac{dT}{dt} + T = \frac{r_{\text{th}}}{S} \mathcal{P}_{\text{elec}} + T_{\text{ext}}$ avec $\tau = \frac{C_v r_{\text{th}}}{S} = \frac{5P_0 a r_{\text{th}}}{12T_0} = 7233 \text{ s}$. $T_{\text{perm}} = \frac{r_{\text{th}}}{S} \mathcal{P}_{\text{elec}} + T_{\text{ext}} = 21,7^\circ \text{C}$.

2.6 Utilisation d'un calorimètre

Valeur en eau du calorimètre

Dans un calorimètre en équilibre mécanique avec l'atmosphère, on introduit une masse $m_1 = 400 \text{ g}$ d'eau de capacité thermique massique inconnue mais constante. Lorsque celle-ci est en équilibre thermique avec le calorimètre et ses accessoires, on relève une température $T_1 = 20^\circ \text{C}$. On ajoute alors une masse $m_2 = 600 \text{ g}$ d'eau bouillante.

- Après le mélange, quelle température finale prévoit-on en négligeant la capacité thermique du calorimètre ?
- En réalité, on mesure une température plus faible $T'_f = 63^\circ \text{C}$. Quelle en est l'origine ?
- À partir de cette mesure, en déduire la "masse en eau" du calorimètre, notée m_{calo} , définie comme $C_{\text{calo}} = m_{\text{calo}} c_{\text{eau}}$. On introduit ce concept pour remplacer "fictivement" le calorimètre par une masse d'eau supplémentaire qui devrait être chauffée ou refroidie en même temps que le reste du système.

- Une fois l'ensemble revenu à T_1 , on fournit via une résistance chauffante un transfert thermique $Q = 93,3 \text{ kJ}$ pour amener l'ensemble à la température $T_2 = 40^\circ\text{C}$. En déduire la capacité thermique massique de l'eau, puis la capacité thermique du calorimètre.

Mesure d'une enthalpie de changement d'état

On amène notre mélange précédent à ébullition et l'on souhaite déterminer la chaleur latente de vaporisation. On utilise pour cela la résistance chauffante ($R = 10 \Omega$, $I = 10 \text{ A}$) pendant $\Delta t = 10 \text{ min}$ et l'on mesure la variation de la masse d'eau (amenée préalablement à une température de 100°C) contenue dans le calorimètre. On observe ainsi que la masse d'eau évaporée est $\Delta m = 100 \text{ g}$

- Effectuer un bilan d'énergie pour le système.
- En déduire l'expression littérale de l'enthalpie massique de vaporisation et effectuer une application numérique.

- 3) Choisir comme système les masses d'eau ET le calorimètre avant d'appliquer le 1er principe.
- 5) Si la puissance électrique RI^2 est fournie intégralement sous forme de chaleur, quel est le transfert thermique reçu par l'eau ?

2.7 Résolution de problème : Combien de glaçons dans le jus de fruits ?

Par une chaude journée d'été, vous avez oublié de mettre au frigo le jus de fruits de l'apéritif. Combien de glaçons devez-vous y ajouter pour qu'il soit aussi rafraîchissant ?

Données : enthalpie massique de fusion de l'eau et capacité thermique massique de l'eau liquide à connaître !
 $c_{\text{glace}} = 2,11 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

2.8 Changement d'état VS énergie potentielle de pesanteur

On veut faire passer une masse de $m = 1 \text{ kg}$ d'eau glacée (pure), à $T_0 = -5^\circ\text{C}$, sous une forme d'eau vapeur à $T_1 = 100^\circ\text{C}$, à pression constante $p = 1 \text{ bar}$. On donne à cette pression : $\Delta h_{\text{fus}}(\text{eau}) = 330 \text{ kJ kg}^{-1}$ et $\Delta h_{\text{vap}}(\text{eau}) = 2300 \text{ kJ kg}^{-1}$, ainsi que $c_{\text{glace}} = 2,11 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

- Tracer l'allure du diagramme thermique $T = f(t)$ et calculer le transfert thermique à fournir pour réaliser chaque étape de cette transformation. Quelle est l'étape qui nécessite le transfert thermique le plus important ?
- On dispose d'une plaque électrique de puissance thermique constante 1 kW . Quelle est la durée de cette transformation ?
- De quelle hauteur faudrait-il élever une masse de 1 kg par rapport au sol pour que la variation de son énergie potentielle de pesanteur soit égale à l'énergie calculée à la question précédente ? Commenter. On prendra $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$.

- 1) N'oubliez pas qu'un changement d'état se fait à température constante.

2.9 Fusion de glace

On mélange $m_1 = 1,0 \text{ kg}$ d'eau liquide à $T_1 = 20^\circ\text{C}$ avec un bloc de glace sortant d'un freezer de masse $m_2 = 100 \text{ g}$ à la température $T_2 = -7^\circ\text{C}$. On rappelle la chaleur latente de fusion de la glace sous pression atmosphérique $\ell_{\text{fus}} = 334 \text{ kJ kg}^{-1}$, la capacité thermique de l'eau liquide $c_{\text{liq}} = 4,18 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, et celle de l'eau solide $c_{\text{sol}} = 2,07 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$.

- Décrire l'état final (fraction massique si mélange, et température finale). On introduira des hypothèses pertinentes.
- Recommencer avec $m_2 = 500 \text{ g}$.

- 1) Considérer pour simplifier que les transferts thermiques vers l'extérieur sont moins efficaces que ceux entre la glace et l'eau liquide durant la transformation.

2.10 Installation frigorifique à gaz parfait

Le gaz utilisé est de l'hélium, considéré comme un gaz parfait dont le rapport des capacités thermiques molaires $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$ sera pris égal à $1,70$. On rappelle $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Le gaz décrit le cycle suivant :

- $1 \rightarrow 2$: compression adiabatique mécaniquement réversible dans le compresseur de $p_1 = 1 \text{ bar}$ et $\theta_1 = -40^\circ\text{C}$ à p_2 et $\theta_2 = 60^\circ\text{C}$;
- $2 \rightarrow 3$: refroidissement isobare jusque θ_3 ;
- $3 \rightarrow 4$: détente adiabatique mécaniquement réversible jusque P_4 et $\theta_4 = -60^\circ\text{C}$;
- $4 \rightarrow 1$: échauffement isobare.

1. Tracer l'allure du cycle décrit dans un diagramme de Clapeyron.
2. Calculer p_2 et θ_3 .
3. Pour une mole de gaz décrivant le cycle, calculer :
 - (a) le transfert thermique reçu (sur quelle étape ?) ;
 - (b) le transfert thermique fourni (sur quelle étape ?) ;
 - (c) le travail reçu au cours du cycle ;
4. Comparer le travail reçu et le transfert thermique fourni par le système.