

Thermodynamique 2 – Le premier principe de la thermodynamique, la conservation de l'énergie

Revenons à la question posée initialement : où est passée l'énergie dissipée lorsque des forces non conservatives sont à l'œuvre ? Rappelons que l'idée des savants du XIXe siècle était de déterminer une grandeur qui se conserve. Or sur une base strictement dynamique on aboutissait à :

$$\frac{dE_m}{dt} = \mathcal{P}^{NC}$$

Or dans le cas de phénomènes dissipatifs $\mathcal{P}^{NC} < 0$!! De plus cette grandeur est impossible à calculer ... On pourrait également citer le cas des moteurs thermiques : dans ce cas $\mathcal{P}^{NC} > 0$... d'où provient l'énergie créée ?

Bref, la question est la suivante : peut-on introduire un nouveau concept d'énergie qui généralise celui d'énergie mécanique et qui soit conservatif ? La réponse constitue précisément le premier principe de la thermodynamique.

La réponse vient de la prise en compte des phénomènes thermiques, et de leur relation avec les phénomènes mécaniques. Au tournant du XIXe siècle, apparaissent les premières machines à vapeur fonctionnant grâce à la combustion du charbon, ce qui va être à l'origine de la première révolution industrielle. Le concept de chaleur devint rapidement une des préoccupations essentielles des scientifiques, et très vite ces derniers vont comprendre que celle-ci est équivalente à une forme de mouvement. Vers 1843, plusieurs physiciens (Joule, Mayer, Colding, Grove) découvrent simultanément l'équivalence de la chaleur et du travail. William Thomson, jeune professeur à l'université de Glasgow parvient à généraliser ces travaux et invente le terme d'énergie. En reconnaissance de son œuvre, ce dernier fut anobli et devint Lord Kelvin.

Après avoir défini les systèmes thermodynamiques et les variables d'état qui les caractérisent, nous allons donc maintenant nous intéresser aux **transformations** de ces systèmes : quels échanges d'énergie vont leur permettre d'évoluer d'un état initial à un état final ? Pour cela, nous effectuerons également des bilans d'énergie sur le système, de manière plus élaborée que ceux réalisés en mécanique, en utilisant le **premier principe de la thermodynamique**.

1. Transformations d'un système thermodynamique

1.1. Définition

DEFINITION

On appelle **transformation thermodynamique** le passage d'un système thermodynamique donné d'un état d'équilibre initial à un autre état d'équilibre. Au moins une de ses grandeurs d'état est modifiée, et des échanges d'énergie peuvent avoir lieu avec l'extérieur.

1.2. Transformations usuelles

- **Transformation isochore**

DEFINITION

Une transformation est dite **isochore** lorsque le volume du système est constant au cours de la transformation.

A VOUS DE JOUER 1

Soit n moles de gaz parfait enfermé dans une enceinte indéformable. On suppose que le gaz est initialement à l'équilibre à (T_i, P_i, V_i) . On le place dans un milieu extérieur de température fixe T_0 . On laisse le système évoluer jusqu'à atteindre l'équilibre.

1. La transformation est-elle isochore ? Pourquoi ?

2. Déterminer, à l'aide de vos connaissances du chapitre précédent, l'expression des variables d'état (T_f , P_f , V_f). On les exprimera en fonction des conditions initiales et des conditions extérieures.

▪ **Transformation isobare**

DEFINITION

Une transformation est dite **isobare** lorsque la pression du système est définie tout au long de la transformation et reste constante.

Remarque : Le caractère isobare d'une transformation est a priori assuré par un **équilibre mécanique**.

A VOUS DE JOUER 2

On considère un tube vertical fermé par un piston de section S et de masse négligeable contenant n moles de gaz parfait. Une masse m est posée sur le piston. La pression extérieure reste fixée à P_0 . Le gaz est initialement à l'équilibre à (T_i, P_i, V_i) . On place le système dans un milieu extérieur de température fixe T_0 , toujours à la pression P_0 , et on le laisse évoluer jusqu'à l'équilibre. On supposera la transformation suffisamment lente pour que l'équilibre mécanique soit toujours vérifié au cours de la transformation.

1. Déterminer l'expression de P_i en fonction notamment de P_0 . Cette valeur de pression est-elle valable uniquement à l'instant initial ? En déduire si la transformation est isobare ou non.

2. Déterminer, à l'aide de vos connaissances du chapitre précédent, l'expression des variables d'état (T_f , P_f , V_f) à l'état final. On les exprimera en fonction des conditions initiales et des conditions extérieures.

- **Transformation monobare**

DEFINITION

Une transformation est dite **monobare** lorsque la pression exercée par le milieu extérieur est constante au cours du temps.

A VOUS DE JOUER 3

Justifier que la transformation subie par le gaz dans « A vous de jouer 2 » est également une transformation monobare.

- **Transformation isotherme**

DEFINITION

Une transformation est dite **isotherme** lorsque la température du système est définie tout au long de la transformation et reste constante.

On verra par la suite comment réaliser une telle transformation en pratique.

A VOUS DE JOUER 4

Dans les exercices précédents, la transformation est-elle isotherme ?

- **Transformation monotherme**

DEFINITION

Une transformation est dite **monotherme** lorsque la température du milieu extérieur est constante au cours du temps.

A VOUS DE JOUER 5

Dans les exercices précédents, la transformation est-elle monotherme ?

A VOUS DE JOUER 6

1. Dans le « A vous de jouer 2 » quelle est la température et la pression du milieu extérieur lorsque le système est préparé à (T_i, P_i, V_i) ? Le gaz est-il alors à l'équilibre thermodynamique ?
2. On appelle $t = 0$ l'instant où le système est placé dans un nouveau milieu afin de faire varier ses variables d'état. Quelle est la température et la pression du nouveau milieu extérieur ? A l'instant initial $t = 0$, l'équilibre thermodynamique est-il vérifié ?

Transformation réversible

DEFINITION

Une transformation est dite **réversible** lorsque l'équilibre thermodynamique est assuré à tout instant de la transformation.

Remarque : On verra au chapitre suivant que la transformation peut alors être menée en exact sens inverse. Dans la pratique, pour qu'une transformation réelle soit (presque) réversible, elle doit être effectuée de manière extrêmement lente pour perturber le moins possible l'équilibre thermodynamique.

DEFINITION

Une transformation est dite **mécaniquement réversible** lorsque l'équilibre mécanique est assuré à tout instant de la transformation.

Attention !

On a une implication et non une équivalence :

Transformation réversible \Rightarrow transformation mécaniquement réversible

Mais l'inverse n'est pas toujours vrai !

Transformation quasi-statique

DEFINITION

Une transformation est dite **quasi-statique** lorsque le système passe par une suite continue d'équilibres internes.

Remarque : Une transformation réversible est quasi-statique. L'inverse n'est pas vrai ! En effet, le système n'est pas forcément en équilibre avec le milieu extérieur, et donc pas en équilibre thermodynamique...

A VOUS DE JOUER 7

Dans le « A vous de jouer 2 » la transformation est-elle réversible ? Quasi-statique ?

- Cycle

DEFINITION

Une transformation est dite **cyclique** lorsque l'état final du système est rigoureusement identique à l'état initial.

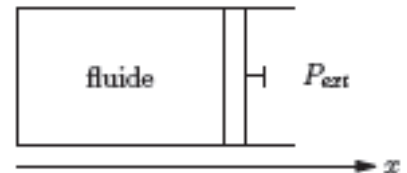
2. Echanges d'énergie au cours d'une transformation

2.1. Travail des forces de pression

Expression du travail

A VOUS DE JOUER 8

Considérons tout d'abord un fluide contenu dans une enceinte fermée par un piston de section S et de masse négligeable capable de se mouvoir horizontalement. On suppose les autres parois de l'enceinte indéformables.



La pression extérieure, non nécessairement constante, est notée P_{ext} . On prend pour système l'ensemble [fluide + piston].

1. Comment s'exprime la force de pression exercée par le gaz extérieur sur le système ?
2. A l'aide de vos connaissances de mécanique, obtenir l'expression du travail élémentaire puis du travail total de cette force.
3. Réécrire l'expression du travail en fonction de $dV = Sdx$.

A RETENIR

Le travail élémentaire des forces de pression extérieures sur un système déformable s'écrit :

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

Pour une transformation donnée, le travail des forces de pression s'écrit donc :

$$W_p^{i \rightarrow f} = - \int_i^f P_{ext} dV$$

Avec dV la variation **algébrique** du volume V du système et P_{ext} la pression extérieure **non nécessairement constante**.

REMARQUE

- $W_p^{i \rightarrow f} > 0$ signifie que le système reçoit de l'énergie du milieu extérieur ; cela est possible si et seulement si le volume du système diminue ($dV < 0$).
- $W_p^{i \rightarrow f} < 0$ signifie que le système cède de l'énergie au milieu extérieur ; cela est possible si et seulement si le volume du système augmente ($dV > 0$).

A VOUS DE JOUER 9

Calculer le travail des forces de pression dans les cas suivants :

1. Transformation isochore :
2. Transformation monobare :
3. Transformation isobare réversible :
4. Gaz parfait subissant une transformation isotherme réversible :

Notion de pression effective

A VOUS DE JOUER 10

On considère un cylindre **vertical** fermé par un piston de masse m , de section S et contenant n moles d'un gaz parfait. L'atmosphère extérieure est à P_{ext} non nécessairement constante. On notera (Oz) l'axe vertical ascendant.

1. Choisir un système pertinent et faire le bilan des forces s'exerçant sur celui-ci.
2. En déduire l'expression du travail infinitésimal associé aux différentes forces. Montrer alors que le travail total infinitésimal peut s'écrire sous la forme : $\delta W_{tot} = -P_{eff} dV$ avec P_{eff} une constante dont on précisera l'expression.

- Rappeler l'expression de la pression P_F associée à une force quelconque \vec{F} .
- Justifier alors que la pression perçue par le gaz enfermé dans le cylindre est en fait la pression effective : $P_{eff} = P_{ext} + \frac{mg}{S}$. Vérifier l'adéquation de votre résultat avec celui de la question 2.

A RETENIR

Dans le cas particulier d'un récipient fermé par un piston de masse m se mouvant verticalement, la pression perçue par le gaz correspond à la pression effective :

$$P_{eff} = P_{ext} + \frac{mg}{S}$$

Le travail des forces de pression effective s'écrit donc :

$$W_{P_{eff}}^{i \rightarrow f} = - \int_i^f P_{eff} dV$$

On remarque que le travail ainsi calculé inclue le travail de la force de pression extérieure et le travail du poids. Il est d'ailleurs possible de raisonner autrement et de ne pas travailler avec la pression effective. Il y aura alors deux travaux à calculer :

- Travail de la force de pression (extérieure) : $W_P^{i \rightarrow f} = - \int_i^f P_{ext} dV$
- Travail du poids : $W_{poids}^{i \rightarrow f} = - \int_i^f mg dz = - \int_i^f \frac{mg}{S} dV$

La somme de ces deux travaux conduit bien au travail de la pression effective.

Interprétation graphique : diagramme de Clapeyron

Le diagramme de Clapeyron, ou diagramme PV, est une représentation où on indique la pression P d'un système thermodynamique en fonction de son volume V pour suivre l'évolution d'une transformation. Il n'est possible de tracer un tel diagramme que lorsque la pression est définie dans le système, c'est-à-dire dans une transformation quasi statique. Dans les exemples qui suivent, nous nous placerons de plus dans le cadre d'un système thermodynamique subissant une transformation **mécaniquement réversible**, quelle qu'elle soit.

A VOUS DE JOUER 11

- Rappeler la définition d'une transformation mécaniquement réversible.
- Pour une telle transformation quel est le lien entre la pression P du système et la pression extérieure P_{ext} ? Est-ce toujours le cas ?
- Donner alors l'expression du travail des forces de pression.

A RETENIR

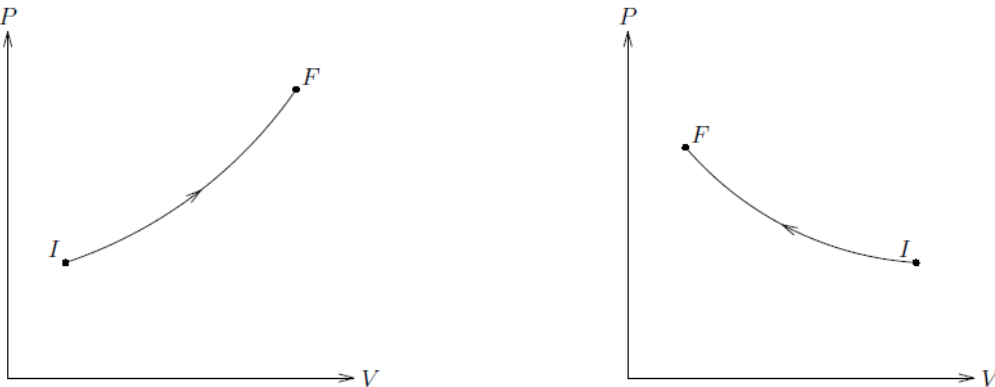
Lorsqu'un système thermodynamique subit une transformation mécaniquement réversible, sa pression P vérifie généralement : $P = P_{ext}$ et le travail des forces de pression se réexprime comme :

$$W_p^{i \rightarrow f} = - \int_i^f P dV$$

Où P est la pression du système.

A VOUS DE JOUER 12

Considérons deux transformations quelconques, mécaniquement réversibles, d'un système thermodynamique, et représentons-les dans deux diagrammes de Clapeyron.



1. Rappeler l'expression du travail des forces de pression dans le cas d'une transformation réversible.
2. Quelle interprétation graphique peut-on donner à l'expression mathématique précédente ? Cette interprétation est-elle toujours valable pour un autre diagramme ?
3. Représenter graphiquement le travail des forces de pression pour les deux transformations précédentes et préciser son signe.

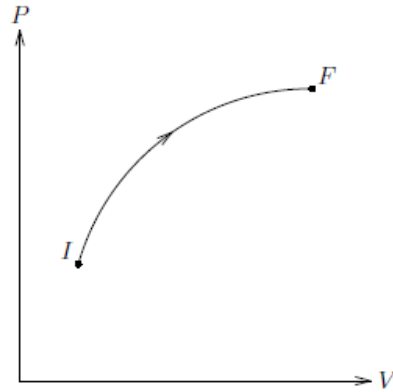
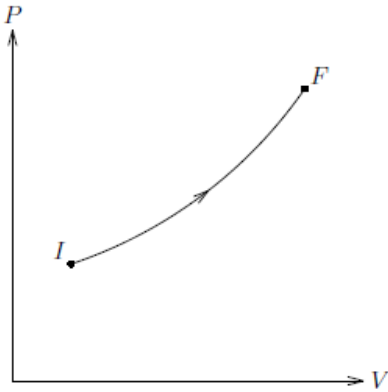
A RETENIR

Pour un système thermodynamique subissant une transformation mécaniquement réversible, l'aire A sous la courbe représentant la transformation du système dans le diagramme de Clapeyron est égale à la valeur absolue du travail des forces de pression :

- $W_p = +A$ si $V_f < V_i$,
- $W_p = -A$ si $V_f > V_i$.

A VOUS DE JOUER 13

Considérons deux transformations mécaniquement réversibles permettant de passer du même état initial I au même état final F , mais par deux chemins distincts.



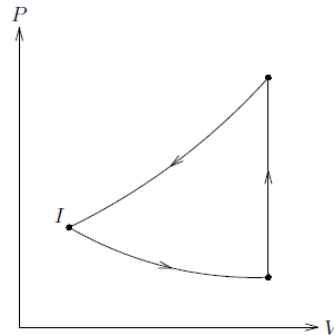
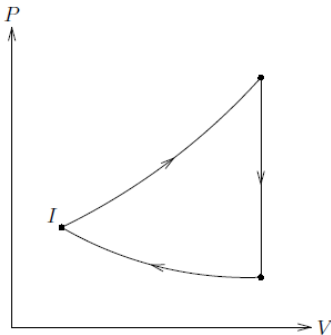
En s'appuyant uniquement sur la représentation graphique, préciser si le travail des forces de pression est identique dans les deux transformations. Si non, dans quel cas est-il le plus important (en valeur absolue) ?

A RETENIR

**Le travail des forces de pression dépend généralement du chemin suivi.
La force de pression n'est donc pas conservative.**

A VOUS DE JOUER 14

Considérons les deux transformations mécaniquement réversibles représentées sur les diagrammes de Clapeyron ci-dessous.



1. Comment qualifier ces transformations ?
2. Dans chaque cas, le travail des forces de pression est-il nul ? Positif ? Négatif ?

A RETENIR

Soit un système thermodynamique subissant une transformation mécaniquement réversible cyclique. Alors le travail correspond à l'aire à l'intérieur du cycle dans le diagramme de Clapeyron.

Envisageons une expérience simple : on place dans un calorimètre, récipient isolé thermiquement de l'extérieur, de l'eau à température ambiante ($T_1 = 20\text{ °C}$). Plaçons ensuite dans le calorimètre un cylindre de cuivre préalablement chauffé (température mesurée à l'aide d'un thermomètre : 50 °C).

La température de l'eau augmente jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre identique à celle atteinte par le cylindre de cuivre. L'énergie interne du système eau-calorimètre a augmenté alors que celle du système cylindre de cuivre a diminué.

Il y a eu transfert d'énergie par le seul contact cuivre, eau. Ce transfert d'énergie est appelé **transfert thermique**.

Nous pouvons uniquement le rendre plus ou moins rapide en isolant le cylindre avec du papier ou des épaisseurs variables de polystyrène.

Le transfert thermique n'est pas directement mesurable. Nous pouvons, en revanche, calculer à partir des températures initiales et finales du calorimètre et du cylindre de cuivre leur variation d'énergie interne et vérifier que : $\Delta U_{\text{calorimètre,eau}} + \Delta U_{\text{cuivre}} = 0$.

DEFINITION

La quantité d'énergie fournie algébriquement par le milieu extérieur au système via un transfert thermique est notée Q et mesurée en Joules.

Le transfert thermique n'est mesurable que par la variation d'énergie interne du système

Modes de transfert thermique

Il existe trois modes principaux de transfert thermique :

- La **conduction thermique** (ou diffusion thermique) est un transport d'énergie au sein d'un milieu matériel (solide ou fluide) **sans déplacement macroscopique de matière**. Ce transfert est dû à l'agitation des molécules ou atomes du milieu qui vont transmettre, de proche en proche, cette agitation des zones les plus chaudes aux zones les plus froides. Elle est modélisée par la loi phénoménologique de Fourier.

Exemples : transferts thermiques à travers les murs d'une maison ou le fond d'une casserole.

- La **convection thermique** est un transfert thermique qui s'effectue par **déplacement macroscopique de matière**. Celle-ci, en se déplaçant, transporte avec elle son énergie interne. La convection peut être naturelle – par exemple élévation d'un fluide chaud, moins dense, grâce à la poussée d'Archimède – ou forcée – par exemple par l'action d'une pompe. Ce phénomène est en général bien plus rapide que la conduction thermique.

Exemples : L'élévation de température de l'eau dans une casserole est principalement due à un phénomène de convection thermique liée aux inhomogénéités de température au sein du fluide.

- Le **rayonnement thermique**, ou radiation, est un transfert thermique qui s'effectue depuis une source "chaude" à travers un milieu transparent via un rayonnement électromagnétique. C'est le seul mode de transfert qui peut avoir lieu en l'absence de matière. Ce transfert ne peut cependant pas avoir lieu à travers un objet opaque aux ondes électromagnétiques.

Exemples : La chaleur du soleil (transmise par rayonnement à travers l'espace – vide), chaleur d'un feu de cheminée.

Encore une fois, l'expression explicite du transfert thermique Q est rarement connu : il ne peut s'obtenir que via le premier principe !

3. Premier principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique est le principe de conservation de l'énergie. Il généralise le concept d'énergie mécanique en ajoutant l'énergie interne, ce qui rend possible la conservation de l'énergie totale car **au niveau microscopique toutes les forces sont conservatives**.

3.1. Enoncé

Rappelons l'expression de l'énergie totale d'un système thermodynamique, vue au chapitre précédent :

$$\mathcal{E}^{TOT} = \mathcal{E}_C^{mac} + \mathcal{E}_P^{ext} + U$$

Où U est l'énergie interne du système :

$$U = \mathcal{E}_C^{mic} + \mathcal{E}_P^{int}$$

Le premier principe postule que les deux modes d'échange d'énergie vus dans la partie précédente, travail et chaleur, sont **quantitativement équivalents**. Autrement dit, tous les deux ont la capacité de faire varier la quantité d'énergie totale d'un système thermodynamique. Echanger 1 J par travail ou par échange thermique est strictement équivalent du point de vue de l'énergie du système.

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Soit un système thermodynamique **fermé**. Sa variation d'énergie totale entre un état initial i et un état final f s'écrit :

$$\Delta\mathcal{E}^{TOT} = W^{NC} + Q$$

Avec :

$\Delta\mathcal{E}^{TOT}$: variation de l'énergie totale durant la transformation.

On a donc : $\Delta\mathcal{E}^{TOT} = \Delta\mathcal{E}_C^{mac} + \Delta\mathcal{E}_P^{ext} + \Delta U$

On remarque que $\Delta\mathcal{E}_P^{ext}$ correspond au travail des forces extérieures conservatives appliquées au système. Le travail des autres forces (non conservatives) apparaît dans le membre de droite de l'équation.

W^{NC} : travail (algébrique) des forces non conservatives : travail des forces de pression, travail électrique, « travail chimique » (nous verrons cela dans le cours de chimie).

Q : valeur (algébrique) du transfert thermique reçu par le système au cours de la transformation.

Pour une transformation infinitésimale entre deux instants très proches t et $t + dt$, on a :

$$d\mathcal{E}^{TOT} = \delta W^{NC} + \delta Q$$

Nous expliciterons la signification de ces notations dans le paragraphe suivant.

La prise en compte des phénomènes thermiques répond aux questions initialement posées. Que devient l'énergie mécanique « perdue » lorsque par exemple une voiture freine brusquement ? Cette énergie devient de l'énergie thermique, c'est-à-dire de l'énergie cinétique microscopique (dans les plaquettes de freins, ou dans les pneumatiques s'il y a eu dérapage). Cette énergie peut ensuite être cédée au milieu extérieur par transfert thermique. Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme.

De même, nous verrons qu'un moteur thermique ne crée pas l'énergie mécanique à partir de rien : il utilise l'énergie thermique d'une source chaude pour la transformer en mouvement ...

ATTENTION

Si le premier principe montre l'équivalence **quantitative** du travail et de la chaleur cela ne permet pas de dire qu'ils sont strictement de même nature. Le second principe, que nous aborderons dans le prochain chapitre, montre que travail et chaleur sont **qualitativement** différents. Autrement dit, ils ne sont pas équivalents en qualité.

A VOUS DE JOUER

Réécrire l'expression simplifiée du premier principe de la thermodynamique dans les cas suivants :

1. Système isolé.
2. Transformation sans variation d'énergie cinétique macroscopique ni variation d'énergie potentielle extérieure.
3. Système effectuant un cycle.
4. Transformation sans variation d'énergie cinétique macroscopique ni variation d'énergie potentielle extérieure et en transformation isochore.
5. Transformation sans variation d'énergie cinétique macroscopique ni variation d'énergie potentielle extérieure et en transformation adiabatique.
6. Gaz parfait ou phase condensée subissant une transformation sans variation d'énergie cinétique macroscopique ni variation d'énergie potentielle extérieure et en transformation isotherme.

3.2. Notion de fonction d'état

Le but est ici de répondre à la question suivante : pourquoi écrit-on $\Delta\mathcal{E}$ ou ΔU dans l'expression du premier principe, alors qu'on écrit W et Q (et non ΔW et ΔQ) ? De la même manière, pour une transformation infinitésimale, pourquoi écrit-on $d\mathcal{E}$ ou dU alors qu'on écrit δW et δQ (et non dW et dQ) ?

DEFINITION

Une fonction d'état est une fonction des variables d'état du système. Elle ne dépend donc que de l'état du système et n'est définie qu'aux états d'équilibre du système.

L'énergie interne U est une fonction d'état. Ainsi, quelle que soit la transformation qui le fait passer d'un état (1) à un état (2) fixés, l'énergie interne initiale vaut U_1 fonction des paramètres d'état dans l'état (1), et son énergie interne finale vaut U_2 , calculée pour les valeurs des paramètres d'état dans l'état (2).

A RETENIR

La variation d'une fonction d'état sur une transformation donnée est **indépendante du chemin suivi**, c'est-à-dire indépendante de la transformation menant de l'état initial à l'état final.

Les notations $\Delta U = U_2 - U_1$ et dU signifient que la variation de U ne dépend pas du chemin suivi.

dU est appelée **différentielle totale exacte** de U .

POINT MATHS (RAPPEL)

Soit $f(X, Y, Z \dots)$ une fonction d'état. Alors sa différentielle df est une différentielle totale exacte et on peut écrire :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial X}\right)_{Y,Z,\dots} dX + \left(\frac{\partial f}{\partial Y}\right)_{X,Z,\dots} dY + \left(\frac{\partial f}{\partial Z}\right)_{X,Y,\dots} dZ + \dots$$

En revanche, pour deux transformations de l'état (1) vers l'état (2), les travaux et transferts thermiques ne sont pas nécessairement identiques.

A RETENIR

Les notations W et Q (et non ΔW et ΔQ), ainsi que les notations δW et δQ (et non dW et dQ) signifient qu'il est nécessaire de connaître le chemin suivi pour définir ces grandeurs.

δW et δQ ne sont pas des différentielles totales exactes.

En conclusion, le premier principe nous indique que le transfert d'énergie total ($W + Q$) ne dépend pas de la façon dont s'est déroulée la transformation puisque $\Delta U = W + Q$. En revanche, pris séparément le travail W et le transfert thermique Q en dépendent.

3.3. Capacité calorifique à volume constant

Les mesures directes d'énergie interne sont impossibles. Seules les **variations** de l'énergie interne sont mesurables. La variation infinitésimale de l'énergie interne s'écrit :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Dans de nombreux cas, cette équation se simplifie car le volume n'intervient pas :

- Gaz parfait : U ne dépend que de la température
- Phases condensées (liquides et solides) : le volume ne varie pas car on les considère incompressibles

Dans ces cas (ceux que l'on considèrera en général) la variation de l'énergie interne sera donc calculable à partir de la seule variation de température :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

Le terme $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ est très important pour un système thermodynamique. On le nomme **capacité thermique à volume constant** et on la note C_V .

DEFINITION

La **capacité thermique (ou calorifique) à volume constant** C_V d'un système thermodynamique fermé est définie comme :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

Elle se mesure en $J \cdot K^{-1}$. Pour un système fermé, on peut donc réécrire la différentielle de l'énergie interne :

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Cas du gaz parfait

▪ Gaz parfait monoatomique

On rappelle que la théorie cinétique des gaz a permis de définir la notion de température pour un gaz parfait monoatomique :

$$\langle \mathcal{E}_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

On peut en déduire que pour un gaz parfait monoatomique constitué de n moles d'atomes, l'énergie interne s'écrit :

$$U = \frac{3}{2} nRT$$

▪ Gaz parfait diatomique

En plus de leur mouvement de translation, les molécules diatomiques peuvent tourner sur elles-mêmes ou se déformer (vibrations). L'énergie interne d'un gaz diatomique n'est pas uniquement son énergie cinétique de translation, il faut ajouter les mouvements de rotation et de vibration. Nous admettrons que l'énergie cinétique moyenne est alors :

$$\langle \mathcal{E}_c \rangle = \frac{5}{2} k_B T$$

On peut en déduire que pour un gaz parfait diatomique constitué de n moles d'atomes, l'énergie interne s'écrit :

$$U = \frac{5}{2} nRT$$

PREMIERE LOI DE JOULE

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température : $U = U(T)$.

Ainsi :

$$dU = C_V dT$$

Si C_V est constante, alors :

$$\Delta U = C_V \Delta T$$

A VOUS DE JOUER

1. La capacité calorifique molaire massique de l'eau vaut $c_v = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$. En déduire la variation d'énergie interne de 5 kg d'eau lorsqu'on élève sa température de 10 °C.
2. La capacité calorifique molaire du dioxygène s'écrit $C_{v,m} = a + bT + cT^2$ avec $a = 18,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $b = 9,40 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $c = -2,73 \cdot 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{K}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 - (a) Calculer la capacité calorifique molaire du dioxygène à 20 °C.
 - (b) Calculer la variation d'énergie interne d'une mole de dioxygène lorsqu'on élève sa température de 20 °C à 30 °C.

(c) Refaire le calcul en supposant C_V, m constant et en prenant la valeur obtenue question 2a. Conclure.

Cas des phases condensées (supposées incompressibles et indilatables)

Nous avons vu que les phases condensées sont peu sensibles à la pression et aux variations de volume.

PROPRIETE

L'énergie interne d'une phase condensée ne dépend que de la température. Elle vérifie :

$$dU = C_V dT$$

Si C_V est constante, alors :

$$\Delta U = C_V \Delta T$$

A VOUS DE JOUER

Une résistance chauffante est plongée dans un liquide de masse m emplissant un vase Dewar. On fait passer un courant I à travers la résistance R , permettant, par effet Joule, de faire chauffer le liquide. Le vase Dewar est supposé parfait, de fait qu'on peut supposer les parois du récipient parfaitement calorifugées. Le liquide est assimilable à une phase condensée de capacité calorifique massique c_v constante.

Rappel :

Lorsqu'un courant I traverse une résistance R , celle-ci reçoit une puissance électrique d'expression :

$$P_{el} = RI^2$$

On travaille dans un premier temps sur le système {liquide}.

1. Les énergies cinétique, potentielle et interne du système varient-elles ? Justifier brièvement.
2. La variation d'énergie totale du système est-elle provoquée par un travail ou un transfert thermique ? Justifier brièvement.

On travaille à présent sur le système {liquide + résistance}.

3. Les énergies cinétique, potentielle et interne du système varient-elles ? Justifier brièvement.
4. La variation d'énergie totale du système est-elle provoquée par un travail ou un transfert thermique ? Justifier brièvement.

3.4. Méthode d'application du premier principe

Les problèmes de thermodynamique sont souvent plus complexes que ceux de mécanique : Il faut penser à exploiter tous les outils à votre disposition !

La méthode suivante doit être suivie pour éviter de se retrouver bloqué :

1. Identifier le ou les systèmes pertinents à exploiter.
2. En choisir un et l'exploiter au maximum. Au besoin, en choisir un second et l'exploiter, etc...
3. Identifier la nature du système considéré. Si le système est composé, le décomposer en sous-systèmes simples.
4. Lister les variables d'état du système et/ou des sous-systèmes.
5. Lister les équations d'état du système et/ou des sous-systèmes.
6. Exploiter les équilibres :
 - Identifier la ou les parties mobiles.
 - S'il y en a, et si le système est de plus à l'équilibre mécanique (ou plus généralement équilibre thermodynamique), l'exploiter.
 - S'il n'y en a pas, l'équilibre mécanique n'est pas exploitable.
 - Identifier le type de paroi (calorifugée ou non).
 - Si les parois ne sont pas calorifugées et si le système est de plus à l'équilibre thermique (ou plus généralement équilibre thermodynamique), l'exploiter.
 - Si les parois sont calorifugées, l'équilibre thermique n'est pas exploitable.
7. Conservation d'une grandeur :
Certaines transformations impliquent la conservation d'une grandeur (quantité de matière, volume...).
8. Utiliser les équations d'état, les équations issues des équilibres et de la conservation des grandeurs pour répondre à la question.

Le premier principe est un outil qui vient ensuite en complément :

9. Identifier précisément la ou les transformations suivies par le système (isochore, adiabatique...).
10. Énoncer le premier principe en tenant compte des spécificités du système pour le simplifier.
11. Pour les gaz parfaits et les phases condensées, exprimer la variation d'énergie interne ΔU en fonction de C_v et de ΔT .
12. Exprimer si possible le travail des forces de pression en tenant compte des spécificités du système et de la transformation considérée (phase condensée ? transformation isochore ?...)
13. Utiliser l'équation fournie par le premier principe pour obtenir les inconnues restantes (généralement, soit une température, soit le transfert thermique Q).

3.5. Exemples

▪ Détente de Joule Gay-Lussac

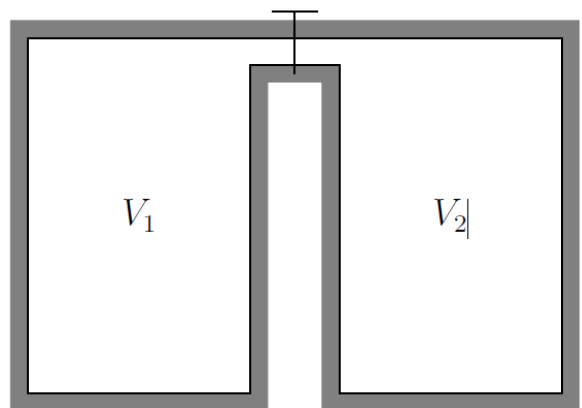
La détente de Joule Gay-Lussac correspond à la détente d'un gaz d'une enceinte de volume V_1 dans une seconde enceinte de volume V_2 initialement vide, et ce de manière adiabatique.

A VOUS DE JOUER

Soit deux enceintes rigides et calorifugées de volume respectif V_1 et V_2 reliées entre elles par un tuyau fermé par une valve. La première enceinte contient initialement n moles de gaz parfait à une température T_0 et une pression P_0 . La deuxième est supposée vide. À l'instant $t = 0$ on ouvre la valve. On suppose que cette action s'effectue sans travail.

On choisit de travailler sur le système {gaz + vide} pour simplifier la résolution du problème.

On suppose P_0 , T_0 , V_1 et V_2 parfaitement connus.



1. Justifier brièvement l'intérêt d'utiliser ce système plutôt que le gaz seul.
2. Les variables d'état du sous-système {gaz} à l'état initiales sont-elles toutes connues ?
3. Sans utiliser le premier principe, déterminer un maximum de variables d'état du système à l'état final. Combien reste-t-il d'inconnues ? L'utilisation du premier principe seul permet-il de finir la résolution ?
4. Le système est-il composé ? Comment s'écrit alors la variation d'énergie interne du système ?
5. Quelles sont les spécificités de la transformation subie par le système ? En déduire l'expression simplifiée du premier principe.
6. En déduire l'expression des variables d'état manquantes.

A RETENIR

Pour un gaz parfait, la détente de Joule Gay-Lussac s'effectue de manière isotherme.

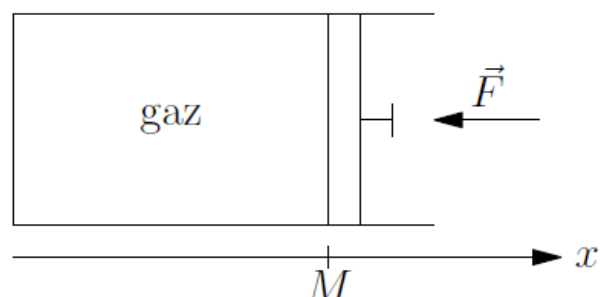
Une manière de vérifier qu'un gaz réel se comporte (ou non) comme un gaz parfait est de lui faire subir une détente de Joule Gay-Lussac. Si sa température finale est identique à sa température initiale, alors il se comporte comme un gaz parfait.

▪ Echauffement d'un gaz par compression

A VOUS DE JOUER

Considérons une enceinte fermée par un piston de section S et de masse négligeable qui peut coulisser horizontalement selon un axe (Ox) . L'enceinte contient un gaz parfait diatomique à $T_i = 293,15 \text{ K}$, $P_i = 1 \text{ bar}$, $V_i = 12 \text{ mL}$.

On applique au piston une force \vec{F} très grande et de norme $F=50 \text{ N}$ constante, de sorte que le gaz contenu dans l'enceinte subisse une compression brutale. Durant cette compression, le piston s'enfonce d'une profondeur $l = 5 \text{ cm}$.



1. Quel type de transformation subit le gaz ? Quelle-en est la conséquence ?
2. Quelle est la source du travail reçue par le gaz ? L'exprimer en fonction des données du problème.
3. En déduire l'expression de l'augmentation de température ΔT du gaz. Faire l'application numérique.

REMARQUE

Il n'y a donc pas toujours besoin d'un transfert thermique pour augmenter la température d'un système !

▪ Système mécanique avec frottements

A VOUS DE JOUER

On considère un cube A de masse m glissant horizontalement sur un support S. Le cube a une vitesse initiale \vec{v}_i . Du fait de l'existence de frottements entre le cube et le support, le cube finit par s'arrêter. On suppose que le cube et le support forment un système isolé. On prendra, pour simplifier, la même capacité calorifique pour le cube et le support.

Montrer que les deux solides s'échauffent.

4. Transformation à pression constante : notion d'enthalpie

La notion d'énergie interne est très pratique pour étudier des systèmes à **volume constant**, dans des enceintes fermées. En particulier, lorsque l'énergie interne est peu dépendante du volume (gaz parfait, phases condensées) il est possible d'écrire :

$$dU = C_V dT$$

Pour calculer l'échange thermique, on peut utiliser le premier principe :

$$dU = \delta W + \delta Q = -P_{ext}dV + \delta Q = C_V dT$$

Supposons donc le volume constant. On obtient alors directement le transfert thermique :

$$\delta Q_V = C_V dT$$

Cependant, il existe de nombreux cas (comme l'exemple très important des **systèmes chimiques**) où le système garde sa **pression** constante, et non son volume. On peut alors définir une nouvelle fonction conservative : l'**enthalpie**.

A VOUS DE JOUER

On reprend le calcul précédent, en supposant cette fois que la pression est constante, et non le volume. On suppose en outre que le système est en équilibre mécanique avec le milieu extérieur : $P_{ext} = P_{int}$. On cherche à calculer l'échange thermique δQ_p dans ce cas précis.

1. Appliquer le premier principe de la thermodynamique comme précédemment.
2. Soit la fonction $H = U + PV$. Exprimer la différentielle dH en tenant compte de l'expression précédente.
3. Justifier qu'il est plus aisé d'utiliser les variables (P, T) pour étudier la fonction H et non les variables (V, T) comme pour l'énergie interne.
4. Déterminer l'échange thermique δQ_p pour une transformation à pression constante.

4.1. Définition

DEFINITION

L'enthalpie d'un système thermodynamique est la fonction d'état extensive définie par :

$$H = U + PV$$

avec U l'énergie interne du système, P sa pression et V sa température. L'enthalpie s'exprime en Joules.

Pour un système **fermé**, on exprime généralement l'enthalpie en fonction de la pression et de la température :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

4.2. Capacité calorifique à pression constante

Nous avons vu précédemment que l'énergie interne est une grandeur pratique pour étudier des transformations à volume constant, et nous avons introduit la notion de capacité thermique à **volume constant**. Ici, nous pourrions transposer tous les raisonnements pour les transformations à **pression constante** en utilisant le concept d'enthalpie à la place de l'énergie interne. On peut ainsi désormais définir une capacité thermique à pression constante C_p .

DEFINITION

La **capacité thermique (ou calorifique) à pression constante** C_p d'un système thermodynamique fermé est définie comme :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

Elle se mesure en $J \cdot K^{-1}$. Pour un système fermé, on peut donc réécrire la différentielle de l'enthalpie :

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

Cas du gaz parfait

▪ Gaz parfait monoatomique

On a vu que dans ce cas :

$$\langle \varepsilon_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

On peut en déduire que pour un gaz parfait monoatomique constitué de n moles d'atomes, l'enthalpie s'écrit :

$$H = \frac{3}{2} nRT + PV$$

Or pour un gaz parfait : $PV = nRT$

On a donc finalement :

$$H = \frac{5}{2} nRT$$

▪ Gaz parfait diatomique

Dans ce cas :

$$\langle \varepsilon_c \rangle = \frac{5}{2} k_B T$$

Par le même raisonnement que précédemment on montre que :

$$H = \frac{7}{2} nRT$$

SECONDE LOI DE JOULE

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température : $H = H(T)$.

Ainsi :

$$dH = C_p dT$$

Si C_p est constante, alors :

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

Relation de Mayer (pour les gaz parfaits)

Pour un gaz parfait nous avons établi que :

$$dU = C_V dT$$

Et :

$$dH = C_p dT = d(U + PV) = d(U + nRT) = C_V dT + nR dT = (C_V + nR) dT$$

On en déduit que :

$$C_p = C_V + nR$$

RELATION DE MAYER

Les capacités thermiques C_V et C_p de n moles de gaz parfait vérifient :

$$C_p - C_V = nR$$

DEFINITION

Le **rapport des capacités thermiques** γ est défini comme :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

En utilisant la relation de Mayer, il est alors possible de démontrer que :

$$C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \text{ et } C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

En particulier :

- Pour un gaz parfait monoatomique : $\gamma = \frac{5}{3}$
- Pour un gaz parfait diatomique : $\gamma = \frac{7}{5}$

Cas des phases condensées

Nous avons vu que les phases condensées sont peu sensibles à la pression et aux variations de volume. On peut donc négliger les variations du produit PV.

PROPRIETE

L'enthalpie d'une phase condensée ne dépend que de la température. Elle vérifie :

$$dH = dU = C dT$$

On suppose donc que $C = C_V = C_P$

4.3. Expression du premier principe avec l'enthalpie

Transformation monobare avec équilibre mécanique

A VOUS DE JOUER

Considérons un système subissant une transformation monobare, avec $P_{ext} = P_0$. Le système est caractérisé par les variables (T_i, P_i, V_i) à l'état initial et (T_f, P_f, V_f) à l'état final. On suppose de plus que l'équilibre mécanique est assuré à l'état initial et à l'état final, mais pas nécessairement au cours de la transformation.

1. Comment s'expriment les pressions initiale P_i et finale P_f compte tenu des hypothèses ?
2. Montrer que le travail des forces de pression s'écrit : $W_p^{i \rightarrow f} = -\Delta(P_0 V)$
3. En déduire une expression alternative du premier principe pour une transformation monobare avec équilibre mécanique à l'état initial et final en utilisant l'enthalpie H plutôt que l'énergie interne U.
4. Comment se simplifie cette expression dans un cas où le système n'a pas de variation d'énergie cinétique et potentielle et où il ne reçoit pas du travail autre que celui des forces de pression ?

PREMIER PRINCIPE POUR UNE TRANSFORMATION MONOBARE AVEC EQUILIBRE MECANIQUE

Pour un système thermodynamique subissant une transformation monobare avec équilibre mécanique à l'état initial et à l'état final :

$$\Delta E_c^{macro} + \Delta E_p^{ext} + \Delta H = W_{autre}^{i \rightarrow f} + Q$$

Où $W_{autre}^{i \rightarrow f}$ désigne les travaux des forces non conservatives autres que la force pressante.

Pour une transformation infinitésimale:

$$dE_c^{macro} + dE_p^{ext} + dH = \delta W_{autre} + \delta Q$$

A VOUS DE JOUER

Considérons un système subissant une transformation isobare. La pression du système est alors constante et notée P_0 . Le système est caractérisé par les variables (T_i, P_0, V_i) à l'état initial et (T_f, P_0, V_f) à l'état final.

1. Comment s'exprime la pression P du système à un instant quelconque de la transformation ?
2. Montrer que le travail des forces de pression s'écrit : $W_p^{i \rightarrow f} = -\Delta(P_0V)$
3. En déduire une expression alternative du premier principe pour une transformation isobare en utilisant l'enthalpie H plutôt que l'énergie interne U .
4. Comment se simplifie cette expression dans un cas où le système n'a pas de variation d'énergie cinétique et potentielle et où il ne reçoit pas du travail autre que celui des forces de pression ?

PREMIER PRINCIPE POUR UNE TRANSFORMATION MONOBARE AVEC EQUILIBRE MECANIQUE

Pour un système thermodynamique subissant une transformation isobare :

$$\Delta E_c^{macro} + \Delta E_p^{ext} + \Delta H = W_{autre}^{i \rightarrow f} + Q$$

Pour une transformation infinitésimale:

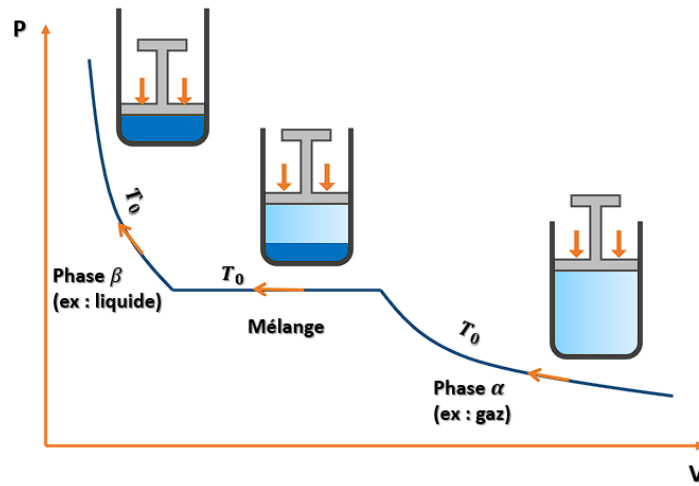
$$dE_c^{macro} + dE_p^{ext} + dH = \delta W_{autre} + \delta Q$$

4.4. Enthalpie et changement d'état

Pour de nombreux systèmes, en particulier les systèmes chimiques (car ils évoluent à pression constante), on utilisera l'enthalpie comme moyen d'évaluer les transferts thermiques. Or concrètement un transfert thermique se traduira par :

- Une élévation de température : $\Delta H = C_p \Delta T$
- Une réaction chimique (à la température T) : $\Delta H = \Delta H_{réaction}(T)$
- Un changement d'état, par exemple pour une fusion : $\Delta H = L_{fus}(T_{fus})$ où L_{fus} est appelée **chaleur latente** de fusion

Un changement d'état, ou plus exactement une **transition de phase**, est une transformation monobare, ce qui justifie le choix de l'enthalpie pour étudier l'échange thermique.



Exemple de la liquéfaction d'un gaz à la température T_0 (isotherme en coordonnées P,V)

DEFINITION

L'enthalpie massique $l_{\alpha \rightarrow \beta}(T_0)$ de la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ à la température T_0 est définie par :

$$l_{\alpha \rightarrow \beta}(T_0) = h_{\beta}(T_0) - h_{\alpha}(T_0)$$

A noter qu'on parle également de **chaleur latente massique** de transition de phase.

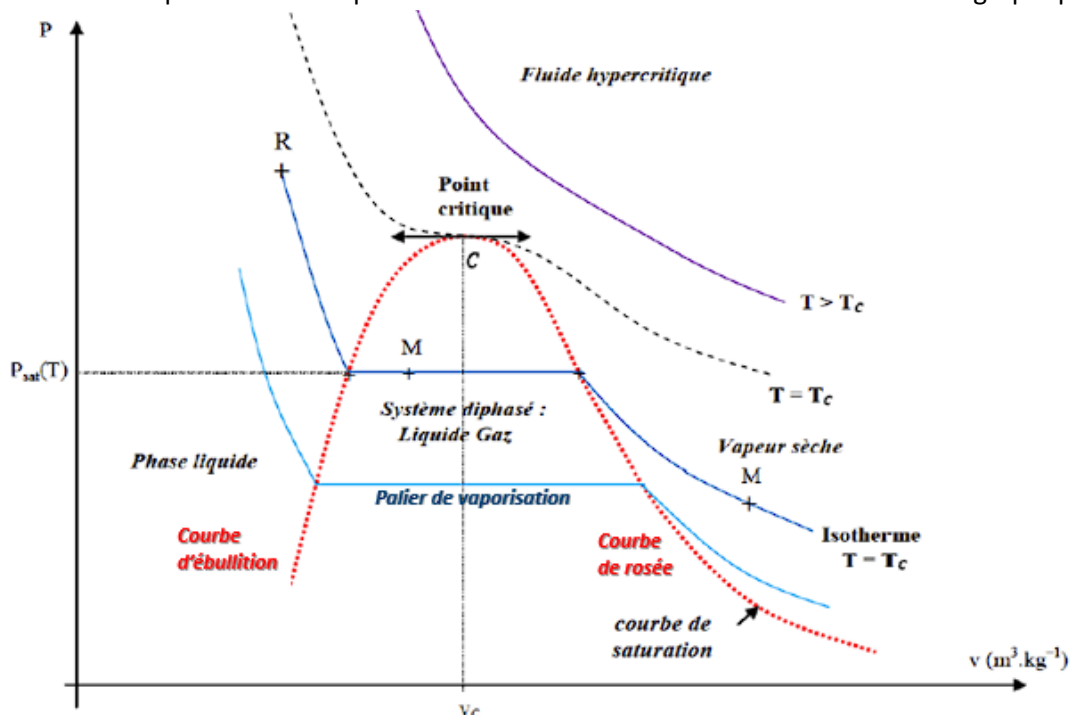
Dans cette équation $h_{\alpha}(T_0)$ désigne l'enthalpie massique du corps pur dans la phase α et $h_{\beta}(T_0)$ l'enthalpie massique du corps pur dans la phase β à la température T_0 .

L'enthalpie massique de transition de phase s'exprime en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$. Elle correspond à l'énergie thermique qu'il faut fournir (**algébriquement**) à un kilogramme de ce corps pour le faire passer de la phase α à la phase β à la température T_0 constante sous la pression constante $P_{\alpha, \beta}(T_0)$ d'équilibre des deux phases.

Remarque : Les enthalpies massiques de deux transitions de phases inverses sont opposées : $l_{\alpha \rightarrow \beta}(T_0) = -l_{\beta \rightarrow \alpha}(T_0)$

Diagramme de Clapeyron

Ci-dessus nous avons montré l'évolution d'un corps pur, initialement gazeux, à la température T_0 dans un diagramme (P,V) c'est-à-dire le diagramme de Clapeyron. En deçà d'une certaine température, on observe comme ci-dessus un palier pour lequel la pression demeure constante, et la phase gazeuse est en équilibre avec la phase liquide. Cette pression est appelée **pression de vapeur saturante**, et dépend de la température considérée (ici T_0) : on la note $P_{SAT}(T)$. L'intérêt du diagramme de Clapeyron est donc de faire apparaître la pression de vapeur saturante à différentes températures. Lorsqu'on réunit toutes les isothermes nous obtenons le graphique ci-dessous.



Mais l'intérêt du diagramme de Clapeyron est surtout de pouvoir déterminer la composition d'un système biphasique d'un corps pur. En effet, chaque point du palier de changement d'état correspond à une composition précise du mélange liquide-vapeur. On utilise pour cela les grandeurs suivantes : v_l et v_v les volumes massiques respectifs du liquide saturant et de la vapeur. Nous définissons également les fractions massiques du liquide et de la vapeur dans le mélange :

$$x_v = \frac{m_v}{m_{tot}} \text{ et } x_l = \frac{m_l}{m_{tot}}$$

On écrit alors les expressions du volume V et de la masse m_{tot} :

$$\begin{cases} V = m_l v_l + m_v v_v \\ m_{tot} = m_l + m_v \end{cases}$$

A VOUS DE JOUER

On note v le volume massique du mélange, soit $v = \frac{V}{m_{tot}}$.

Démontrer les égalités suivantes permettant de calculer la composition du mélange à l'équilibre :

$$x_v = \frac{v - v_l}{v_v - v_l}; \quad x_l = \frac{v_v - v}{v_v - v_l}$$

En déduire une méthode graphique pour déterminer x_v et x_l .

REGLE DES MOMENTS (OU REGLE DES SEGMENTS INVERSES)

Les titres massiques en vapeur et en liquide d'un mélange biphasique liquide-vapeur peuvent se déduire graphiquement du diagramme de Clapeyron. On représente par M le point correspondant au mélange considéré (sur le plateau de changement de liquide) et L et V le liquide et la vapeur saturante sur la même isotherme. La règle des moments ou segments inverses donne :

$$x_v = \frac{v - v_l}{v_v - v_l} = \frac{\overline{LM}}{\overline{LV}}$$

$$x_l = \frac{v_v - v}{v_v - v_l} = \frac{\overline{MV}}{\overline{LV}}$$

Diagramme (P,T)

Le moyen le plus naturel de représenter les différents états d'un corps pur est le diagramme (P,T). Pour un corps pur monophasé, les variables P et T sont indépendantes, mais lorsqu'un équilibre diphasé est réalisé, il existe, d'après les résultats expérimentaux que nous venons d'interpréter, une loi d'évolution $P = f(T)$.

Ce diagramme est représenté ci-après avec le nom des différents segments. La courbe de l'équilibre liquide-vapeur est limitée dans sa partie supérieure par le point critique C. Il n'y a pas de limite dans le cas de l'équilibre liquide-solide.

On remarque une différence notable entre l'eau et les autres liquides : la pente de la courbe de fusion est positive pour la plupart des composés, négative pour l'eau. Cela vient de l'existence de liaisons hydrogène dans la glace, dont résulte une densité plus faible pour le solide que le liquide (la glace flotte sur l'eau !).

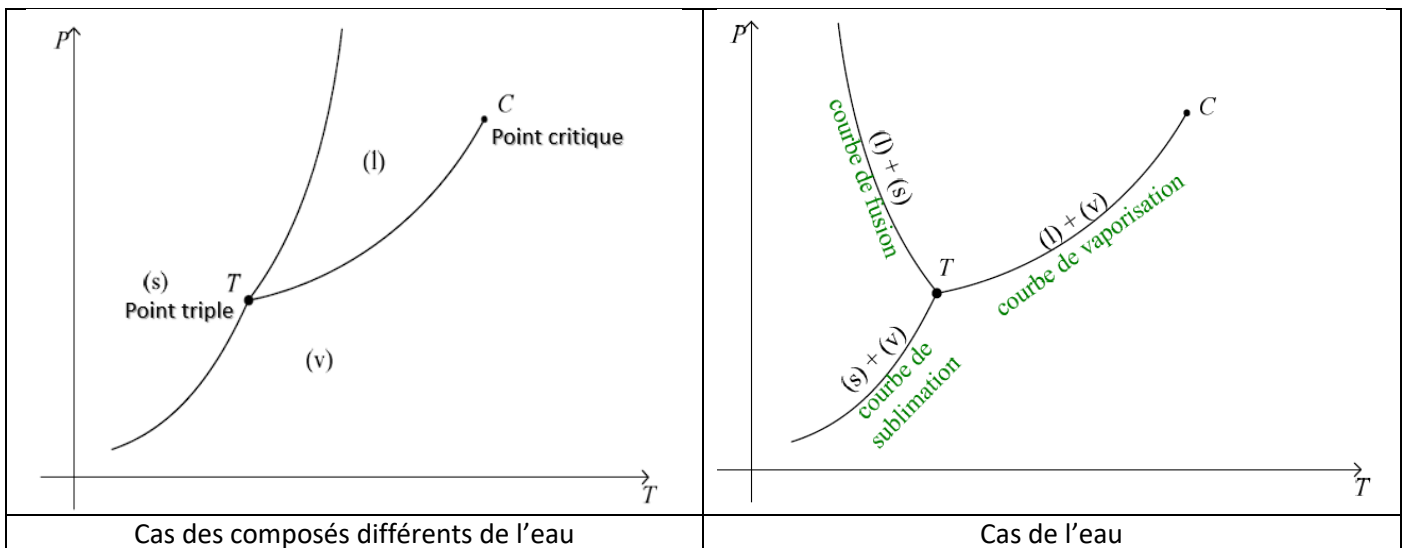
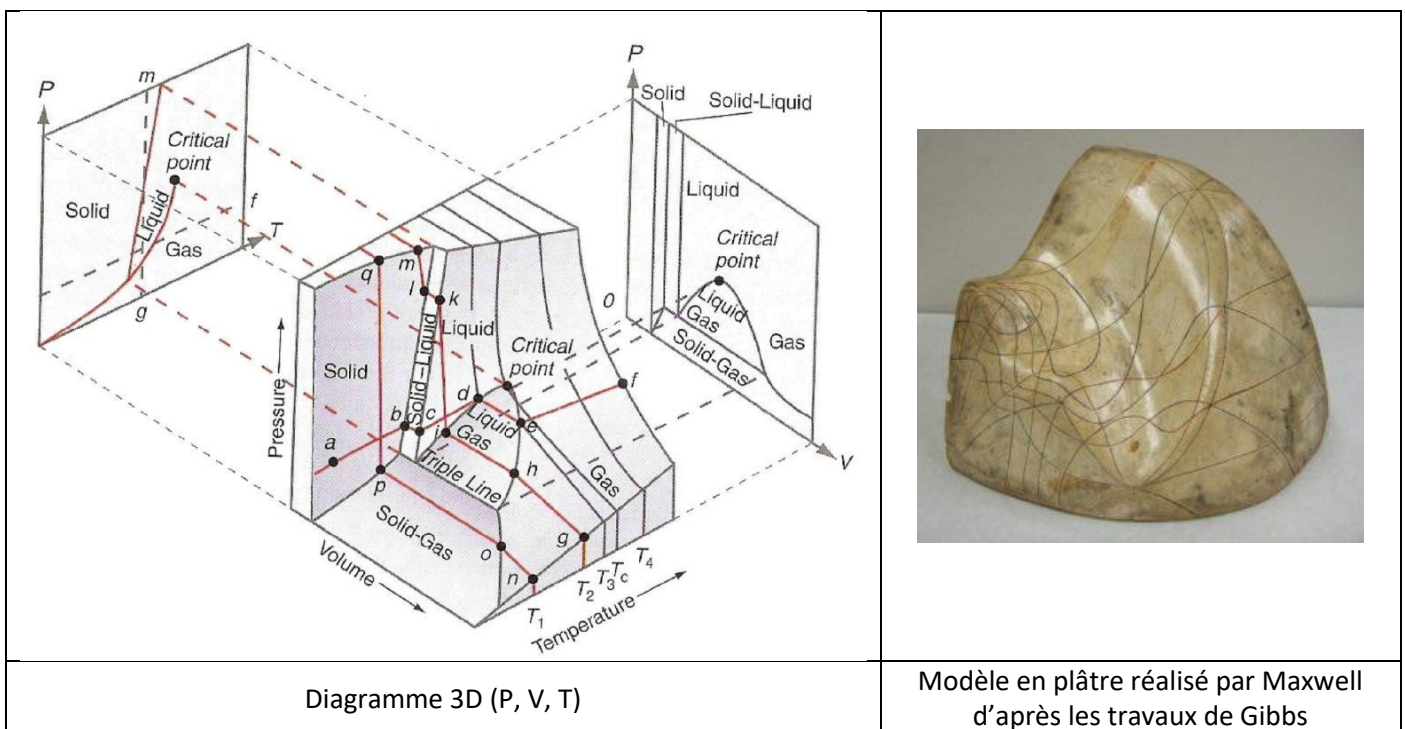


Diagramme 3D

On peut représenter les informations des diagrammes (P,V) et (P,T) dans un diagramme en trois dimensions : les courbes deviennent alors des surfaces caractéristiques.



4.5. Bilans d'enthalpie

Nous avons vu plus haut comment traiter un système, composé ou non, subissant une transformation thermodynamique sans changement d'état. La température et la pression du système pouvaient alors varier. Nous venons de voir l'expression de la variation d'enthalpie du système pour un changement d'état isotherme et isobare. Un système peut cependant subir un changement d'état de manière non isobare et non isotherme.

Pour traiter une telle transformation, il faut calculer les variations des variables d'état **sur un chemin fictif**, ayant même état initial et même état final, et composé de plusieurs transformations successives que l'on sait traiter.

A RETENIR

Comme l'enthalpie est une fonction d'état **sa variation ne dépend pas du chemin suivi**. Il est donc légitime, pour la calculer, de considérer un chemin fictif menant de l'état initial à l'état final : c'est même indispensable pour que son calcul soit possible.

LA METHODE

- ✓ Définir le système étudié.
- ✓ Identifier la transformation réelle réalisée par le système :
 - Si la transformation ne contient pas de changement d'état, faire les calculs avec les méthodes vues précédemment.
 - Si la transformation est un changement d'état isotherme (et isobare), faire les calculs avec les méthodes vues précédemment.
- ✓ Si la transformation contient un changement d'état non isotherme, on ne sait pas traiter le problème sur le chemin réel ; il faut donc utiliser un chemin fictif.
 - Pour déterminer le chemin fictif à utiliser :
 - Noter toutes les informations connues sur l'état initial et l'état final du système (température, pression, état...) Lister les données à disposition (capacités calorifiques, enthalpies de changement d'état à une température donnée...)
 - Définir un chemin fictif, constitué d'au moins deux transformations consécutives.
 - Le chemin doit partir de l'état initial et aller jusqu'à l'état final,
 - Chaque transformation du chemin doit correspondre **soit à un changement de température du système, soit à un changement d'état isotherme**
 - Chaque transformation du chemin doit pouvoir être calculable grâce aux données du problème.
 - Calculer la variation de la ou des fonctions d'état pertinentes sur le chemin fictif pour résoudre le problème.

A VOUS DE JOUER

Un glaçon de masse $m = 5 \text{ g}$, initialement à $T_0 = -5 \text{ }^\circ\text{C}$, est posé sur une table. La température ambiante est à $T_a = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

On donne l'enthalpie massique de fusion de l'eau $l_{fus} = 334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ et la capacité calorifique de l'eau solide $c_g = 2060 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

1. Quel est l'état final (état, température) du système ?

On cherche à calculer le transfert thermique Q reçu par le glaçon durant la transformation.

2. Comment s'écrit le premier principe sur la transformation ? Sait-on expliciter chacun des termes présents sur le chemin réel ?

3. Proposer un chemin fictif pertinent.

4. En déduire l'expression puis la valeur numérique de Q .