

## CHAPITRE

## 22

## Premier principe

On a vu dans le domaine de la mécanique que le concept d'énergie peut se substituer à celui de force et de quantité de mouvement, permettant d'analyser la dynamique d'un corps de manière simple et intuitive. Un système peut gagner ou perdre de l'énergie (cinétique, mécanique) s'il est soumis à l'influence d'un système extérieur, avec lequel il échange du travail. Cela se traduit de manière mathématique sous la forme du théorème de l'énergie cinétique (ou de l'énergie mécanique). Bien que l'on ait pas insisté dessus au moment d'introduire ces théorèmes, ceux-ci dévoilent l'une des propriétés essentielle de l'énergie : elle est **conservative**. Cela signifie qu'elle peut être échangée entre différents systèmes mais ne peut être ni créée, ni détruite. Dit d'une autre manière, *l'énergie totale d'un système isolé est constante*.

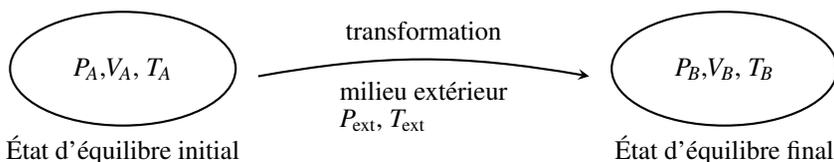
Tant que l'on se restreint à l'étude de corps simples (un point matériel, un corps indéformable), l'analyse dynamique en termes de quantité de mouvement/forces ou bien de moment cinétique/moment de force reste accessible d'un point vue mathématique. La complexité augmente très rapidement avec le nombre de corps en interaction (le fameux "problème à trois corps" illustre la difficulté de décrire sur le long terme l'évolution d'un petit nombre de corps en interaction). On comprend dès lors qu'il n'est pas envisageable d'utiliser cette approche pour étudier les propriétés d'un système matériel macroscopique (gaz, liquide, solide) contenant un très grand nombre de particules (des milliards de milliards au minimum !).

L'énergie est une grandeur adaptée à l'étude des systèmes thermodynamiques car il est possible de la mesurer à l'échelle macroscopique en s'intéressant au comportement moyen d'un très grand nombre de particules. On peut notamment la relier à différentes variables d'état (température, volume ou pression par exemple), comme on l'a vu au chapitre précédent dans le cas de l'énergie interne. Elle est d'autant plus intéressante qu'elle permet tout autant de décrire les effets mécaniques (échange d'énergie sous forme de *travail*) que les effets thermiques (échange d'énergie sous forme de *transfert thermique*). Dans ce chapitre nous aborderons l'évolution d'un système thermodynamique, entre deux états d'équilibre, du point de vue des échanges d'énergie que ce dernier effectue avec le milieu extérieur. La traduction mathématique du principe de conservation de l'énergie porte le nom de *premier principe de la thermodynamique*.

## 1 Transformations d'un système

### 1.1 Évolution d'un système entre deux états d'équilibre

On parle de transformation dès lors qu'un système évolue, c'est-à-dire qu'il n'est plus stationnaire. Dans ce chapitre on s'intéressera aux transformations qui conduisent un système d'un état d'équilibre initial (décrit par les variables d'état  $P_A, V_A, T_A$ ) vers un état d'équilibre final ( $P_B, V_B, T_B$ ).

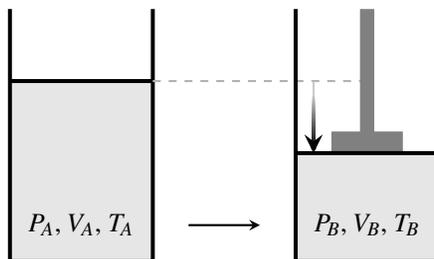


Les causes d'une transformation peuvent être multiples. Cette année les exemples les plus courants seront d'origine mécanique (compression, détente) ou bien d'origine thermique (contact thermique entre deux corps de température différentes, échauffement par effet Joule).

## 1.2 Transformation quasi-statique

### 1.2.1 Transformation brutale

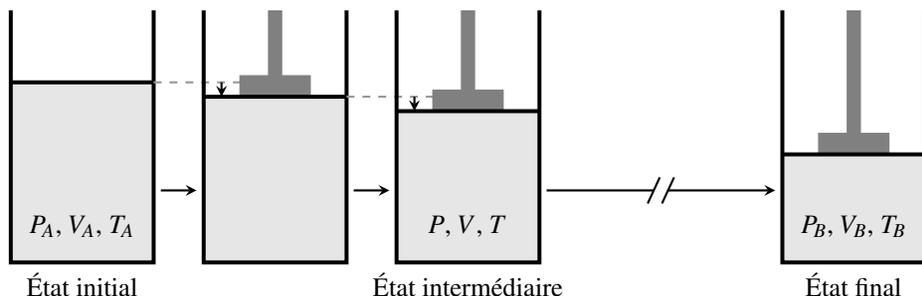
Imaginons un cylindre fermé par un piston mobile. Le système étant initialement à l'équilibre (état initial), on déplace très rapidement le piston pour comprimer le gaz. Pendant une phase transitoire celui-ci est perturbé, inhomogène et non stationnaire. Au bout d'un certain temps finit par s'établir un nouvel équilibre mécanique et thermique interne (le gaz s'homogénéise) ainsi qu'avec le milieu extérieur. La transformation est terminée et le gaz se trouve à nouveau en équilibre thermodynamique (état final).



#### Transformation brutale

Au cours d'une transformation brutale **le système est hors-équilibre**. Seuls l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre thermodynamique.

### 1.2.2 Transformation quasi-statique

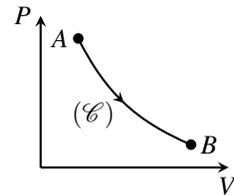


Imaginons le même cylindre que précédemment, comprimé cette fois-ci en déplaçant très lentement le piston. On peut faire l'approximation que **le gaz est en équilibre thermodynamique à chaque instant**. Cela revient à dire que la transformation du gaz peut être assimilée à **une succession d'états d'équilibres**.

### Transformation quasi-statique

Au cours d'une transformation quasi-statique le système est en permanence en équilibre thermodynamique. Ses variables d'état sont définies à tout instant et varient continûment.

Une transformation quasi-statique peut être représentée sur un diagramme d'état sous la forme d'une courbe orientée de l'état initial vers l'état final. Cette courbe, appelée **chemin suivi**, indique tous les états intermédiaires au cours de la transformation. Son allure dépend de l'équation d'état du système et de la nature de la transformation (isotherme, isobare, isochore, etc).

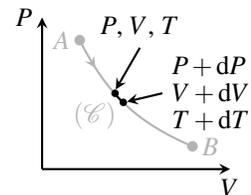


#### 1.2.3 Transformation infinitésimale

D'un point de vue mathématique on peut assimiler une transformation quasi-statique à une succession de transformations infinitésimales au cours desquelles les grandeurs d'état varient infiniment peu.

$$(P, V, T) \longrightarrow (P + dP, V + dV, T + dT)$$

avec  $dP$ ,  $dV$ ,  $dT$  les variations élémentaires des grandeurs d'état.



Remarque : Une transformation qui n'est pas infinitésimale est appelée **transformation finie** ( $A \rightarrow B$  par exemple).

Le concept de transformation infinitésimale permet d'étudier mathématiquement une transformation finie en utilisant le raisonnement intégral. Par exemple :

$$\Delta V_{A \rightarrow B} = V_B - V_A = \int_{A, (C)}^B dV$$

Remarque : En thermodynamique, lorsque l'on effectue un calcul intégral entre deux états d'équilibre, on indique comme bornes d'intégration l'état initial et l'état final. En plus de cela il faut généralement préciser quel est le chemin suivi (par exemple ici le chemin  $(C)$ ).

### 1.3 Thermostat, transformation monotherme et isotherme

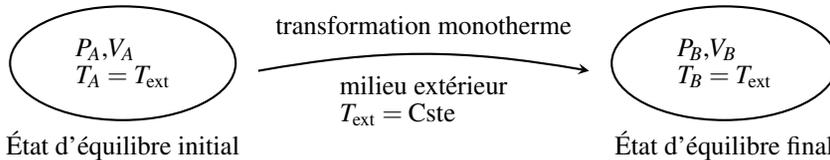
#### Thermostat

Un thermostat est un corps dont la température demeure constante quels que soient les échanges (matière, énergie) qu'il opère avec l'extérieur.

Par exemple, si vous sortez un aliment du réfrigérateur et le laissez se réchauffer à l'air libre, l'échange thermique fait varier la température de l'aliment mais quasiment pas celle de l'air, car l'atmosphère contient beaucoup plus de matière que l'aliment. Quand on met en contact thermique deux corps dont les quantités de matières sont dans un rapport très élevé, le corps qui contient le plus de matière peut être assimilé à un thermostat.

**Transformation monotherme**

Une transformation est monotherme si le système est mis en contact thermique avec un thermostat.



Le système est en équilibre thermique avec le milieu extérieur dans l'état initial et dans l'état final ( $T_A = T_B = T_{\text{ext}}$ ).

**Transformation isotherme**

Une transformation est isotherme si la température du système est définie tout au long de la transformation et est constante. Une transformation isotherme est nécessairement quasi-statique.

On réalise une transformation isotherme en faisant évoluer **lentement** un système en contact thermique avec un thermostat. Cela permet au système d'être en permanence en équilibre thermique avec le thermostat, de sorte que la température du système est toujours définie et telle que  $T = T_{\text{ext}} = \text{Cste}$ . En résumé :

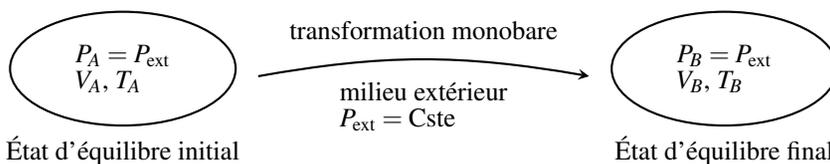
monotherme + quasi-statique = isotherme

**1.4 Pressostat, transformation monobare et isobare****Pressostat**

Un pressostat est un corps dont la pression demeure constante quels que soient les échanges (matière, énergie) qu'il opère avec l'extérieur.

**Transformation monobare**

Une transformation est monobare si le système est mis en contact thermique avec un pressostat.



Le système est en équilibre mécanique avec le milieu extérieur dans l'état initial et dans l'état final ( $P_A = P_B = P_{\text{ext}}$ ).

### Transformation isobare

Une transformation est isobare si la pression du système est définie tout au long de la transformation et est constante. Une transformation isobare est nécessairement quasi-statique.

On réalise une transformation isobare en faisant évoluer lentement un système en contact mécanique avec un pressostat.

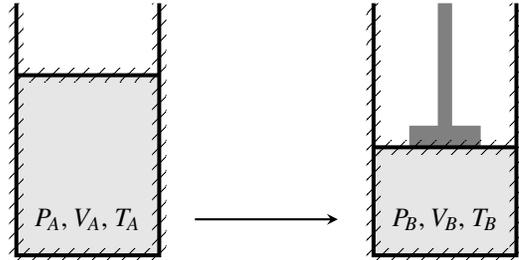
monobare + quasi-statique = isobare

## 1.5 Transformation adiabatique

### Transformation adiabatique

Une transformation est adiabatique si le système n'échange aucun transfert thermique avec le milieu extérieur.

On réalise une transformation adiabatique en isolant thermiquement le système du milieu extérieur à l'aide d'une enceinte dont les parois sont calorifugées. La figure ci-contre montre l'exemple de la compression adiabatique d'un gaz, réalisé dans une enceinte dont les parois et le piston sont calorifugés.

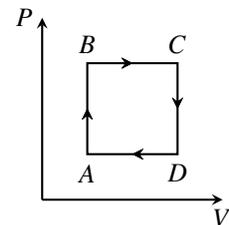


## 1.6 Transformation cyclique

### Transformation cyclique

Une transformation est cyclique si l'état final est confondu avec l'état initial.

Une transformation cyclique peut être réalisée en une ou plusieurs étapes. Nous verrons régulièrement cette année des cycles constitués de plusieurs transformations successives. La figure ci-contre représente le chemin suivi, sur un diagramme de Watt, par un système qui subit une succession de quatre transformations quasi-statiques (deux isochores alternées avec deux isobares), dont l'ensemble forme un cycle. On peut ainsi dire par exemple que la transformation  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$  est une transformation cyclique.

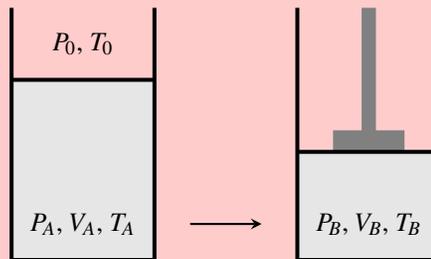


## 1.7 Résumé des transformations à connaître

<b>Isochore</b>	Volume constant
<b>Monotherme</b>	Contact thermique avec un thermostat
<b>Isotherme</b>	Température constante
<b>Monobare</b>	Contact mécanique avec un pressostat
<b>Isobare</b>	Pression constante
<b>Adiabatique</b>	Aucun transfert thermique avec l'extérieur
<b>Cyclique</b>	État final confondu avec l'état initial

### Application 1

On considère différentes transformations imposées à un gaz situé à l'intérieur d'une enceinte munie d'un piston de masse négligeable. L'atmosphère est à la température  $T_0$  et à la pression  $P_0$  constantes. Indiquer dans chaque cas de figure quel(s) qualificatif(s) on peut attribuer à la transformation subie par le gaz interne.



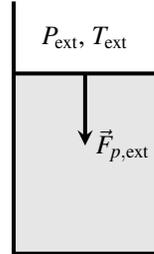
1. Le cylindre est diatherme. On comprime le gaz en appuyant d'un coup sur le piston.
2. Le cylindre est diatherme. On comprime le gaz en appuyant lentement sur le piston.
3. Le cylindre est calorifugé. On comprime le gaz en appuyant d'un coup sur le piston.
4. Le cylindre est calorifugé. On comprime le gaz en appuyant lentement sur le piston.
5. Le cylindre est calorifugé et le piston est mobile. On place une résistance chauffante à l'intérieur du cylindre. On impose un courant élevé pour chauffer le gaz rapidement.
6. Le cylindre est calorifugé et le piston est mobile. On place une résistance chauffante à l'intérieur du cylindre. On impose un courant faible pour chauffer le gaz lentement.
7. Le cylindre est calorifugé et le piston est bloqué. On place une résistance chauffante à l'intérieur du cylindre. On impose un courant faible pour chauffer le gaz lentement.

## 2 Échanges d'énergie avec le milieu extérieur

### 2.1 Travail des forces de pression

#### 2.1.1 Cas général

Reprenons l'exemple d'un gaz placé dans une enceinte avec un piston mobile (voir figure ci-contre). La force de pression  $\vec{F}_{p,\text{ext}}$  exercée par l'atmosphère sur le piston tend à faire diminuer le volume du gaz. Si le piston se déplace vers le bas ( $V$  diminue) alors cette force est motrice ( $W(\vec{F}_{p,\text{ext}}) > 0$ ), ce qui signifie que le gaz interne reçoit de l'énergie du milieu extérieur, sous forme de travail. À l'inverse si le piston monte ( $V$  augmente) alors cette force est résistante ( $W(\vec{F}_{p,\text{ext}}) < 0$ ) et le gaz interne fournit du travail au milieu extérieur.



#### Travail des forces de pression

On note  $W_{A \rightarrow B}$  le travail des forces de pression qui s'exercent sur un système au cours d'une transformation  $A \rightarrow B$ . Il s'exprime de la manière suivante :

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{A, (\mathcal{C})}^B P_{\text{ext}} dV$$

avec  $P_{\text{ext}}$  la pression du milieu extérieur.

Remarque : Dans le cas d'une atmosphère de pression  $P_0$  et d'un piston de masse  $m$ , section  $S$ , on utilisera la pression résultante effective :  $P_{\text{ext}} = P_0 + \frac{mg}{S}$ .

Remarque : Pour savoir dans quel sens s'effectue l'échange d'énergie entre le système et le milieu extérieur, on retient que  $W_{A \rightarrow B}$  mesure algébriquement le travail **reçu par le système** :

- $W_{A \rightarrow B} > 0$  si le système reçoit du travail du milieu extérieur (comportement *récepteur*).
- $W_{A \rightarrow B} < 0$  si le système fournit du travail au milieu extérieur (comportement *moteur*).

Exemple 1 : transformation **isochore**. Le volume ne varie pas ( $dV = 0$ ) donc le travail des forces de pression est nul :  $W_{A \rightarrow B} = 0$ .

Exemple 2 : transformation **monobare**. La pression extérieure est constante donc :

$$W_{A \rightarrow B} = -P_{\text{ext}} \int_A^B dV = -P_{\text{ext}}(V_B - V_A)$$

#### 2.1.2 Transformation quasi-statique avec équilibre mécanique

On considère une transformation quasi-statique au cours de laquelle le système est en permanence en équilibre mécanique avec le milieu extérieur. On peut alors affirmer qu'à tout instant la pression interne est égale à la pression extérieure :  $P = P_{\text{ext}}$ .

Remarque : Les transformations **isothermes** et **isobares** rentrent dans cette catégorie.

### Transformation quasi-statique avec équilibre mécanique

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{A, (\mathcal{C})}^B P dV$$

Exemple 3 : transformation **isobare**. La pression du système est constante donc :

$$W_{A \rightarrow B} = -P \int_A^B dV = -P(V_B - V_A)$$

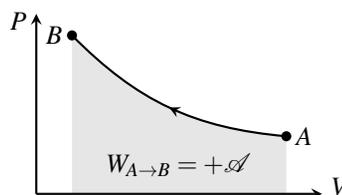
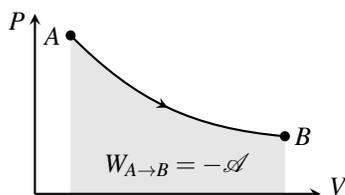
Exemple 4 : transformation **isotherme d'un gaz parfait**. On exprime  $P$  en fonction de  $V$  à l'aide de la loi des gaz parfaits puis on intègre, sachant que  $nRT$  est constant :

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_A^B \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_A^B \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

### 2.1.3 Travail des forces de pression et diagramme de Watt

#### Cas où le volume varie de manière monotone

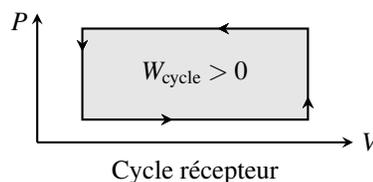
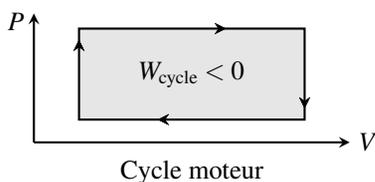
Le travail des forces de pression est égal, au signe près, à l'**aire sous le chemin suivi** sur un diagramme de Watt ( $W_{A \rightarrow B} > 0$  si  $V$  diminue et  $W_{A \rightarrow B} < 0$  si  $V$  augmente).



Remarque : Le travail des forces de pression entre deux états  $A$  et  $B$  **dépend du chemin suivi**. Par conséquent une force de pression est **non conservative**.

#### Cas d'un cycle

Le travail des forces de pression est égal, au signe près, à l'**aire du cycle**. Un cycle est **moteur** ( $W_{\text{cycle}} < 0$ ) s'il est parcouru dans le **sens horaire**. Dans le cas contraire il est **récepteur**.

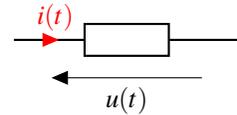


## 2.2 Rappel : travail électrique reçu par un dipôle

### 2.2.1 Cas général

Le travail électrique reçu par un dipôle entre deux dates  $t_1$  et  $t_2$  vaut, en convention récepteur :

$$W = \int_{t_1}^{t_2} u(t)i(t)dt$$



### 2.2.2 Résistance chauffante parcourue par un courant continu

En régime stationnaire on note  $I$  l'intensité qui circule dans la résistance et  $U = RI$  la tension à ses bornes (loi d'Ohm en convention récepteur). La puissance électrique reçue par la résistance est constante et vaut  $\mathcal{P} = RI^2$ . Le travail électrique reçu par la résistance pendant une durée  $\Delta t$  vaut :

$$W = \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} RI^2 dt = RI^2 \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} dt \implies \boxed{W = RI^2 \Delta t}$$

## 2.3 Transfert thermique

### 2.3.1 Différence entre travail et transfert thermique

Un travail (symbole  $W$ ) et un transfert thermique (symbole  $Q$ ) sont deux formes différentes d'énergie échangée entre un système et le milieu extérieur.

- Un travail mesure un transfert d'énergie qui s'effectue par l'intermédiaire d'une action mécanique. On parle de transfert d'énergie sous forme **ordonnée**, car celui-ci est susceptible d'agir sur le déplacement d'ensemble du système à l'échelle macroscopique (accélération/freinage d'un véhicule, mise en écoulement d'un fluide, production d'un courant électrique, etc).
- À l'inverse un transfert thermique est **désordonné**, il ne contribue pas au déplacement d'ensemble du système. En revanche il produit un effet sur le mouvement d'agitation thermique des constituants du système.

### 2.3.2 Cas général

Un système peut échanger un transfert thermique avec le milieu extérieur de différentes manières (conduction, convection, rayonnement). Si  $\mathcal{P}_{th}(t)$  est la puissance thermique reçue algébriquement par le système alors, entre deux dates  $t_1$  et  $t_2$ , le système reçoit un transfert thermique :

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{P}_{th}(t)dt$$

Remarque : Dans ce chapitre on verra un seul exemple de calcul direct de transfert thermique par cette méthode intégrale (effet Joule, voir paragraphe suivant). On montrera par la suite qu'il est possible de mesurer un transfert thermique à l'aide d'un bilan d'énergie, grâce au premier principe de la thermodynamique.

### 2.3.3 Résistance chauffante : effet Joule

Une résistance parcourue par un courant produit un transfert thermique : c'est l'effet Joule. Pour simplifier nous supposons que l'intégralité du travail électrique reçu par une résistance chauffante est convertie en transfert thermique. En régime stationnaire on écrira donc que le transfert thermique libéré par la résistance pendant une durée  $\Delta t$  vaut :  $Q = RI^2\Delta t$ .

#### Application 2

1. On comprime une mole de gaz parfait de 1,0bar à 2,0bar, la température restant constante et égale à 300K. Calculer le travail reçu par le gaz.
2. On chauffe une mole de gaz parfait de 300K à 400K, la pression restant constante et égale à 1,0bar. Calculer le travail reçu par le gaz.
3. On introduit une mole de gaz parfait à l'intérieur d'une enceinte calorifugée de volume fixé  $V = 1,0L$ . On chauffe ce gaz pendant 3 minutes à l'aide d'une résistance chauffante  $R = 10k\Omega$  parcourue par un courant  $I = 10mA$ . Calculer le travail et le transfert thermique reçu par le gaz.

Donnée : Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ .

## 3 Premier principe de la thermodynamique

### 3.1 Énoncé(s)

#### Premier principe pour un système fermé

Il existe une fonction d'état extensive, conservative, appelée *énergie*  $E$  du système, telle que sa variation entre deux états d'équilibre, pour un système fermé, vérifie :

$$\Delta E = W + Q$$

avec  $W$  et  $Q$  respectivement le travail et le transfert thermique algébriquement reçu par le système du milieu extérieur.

On admet que l'on peut décomposer l'énergie totale du système en deux termes : l'énergie cinétique associée au déplacement macroscopique et l'énergie interne :  $E = E_c + U$ . Le premier principe peut donc s'écrire sous la forme suivante :

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

Dans ce chapitre on se limitera à l'étude de systèmes fermés au repos macroscopique. On formulera donc le premier principe de la thermodynamique sous la forme suivante :

$$\Delta U = W + Q$$

Remarque : Le premier principe est également appelé *principe de conservation*. Il énonce sous forme mathématique le fait que l'énergie ne peut être ni créée, ni détruite. Par conséquent l'énergie d'un système ne peut varier qu'à condition que celui-ci effectue des échanges avec l'extérieur (sous la forme d'un travail et/ou d'un transfert thermique).

Remarque : On peut adapter l'énoncé du premier principe pour une transformation infinitésimale :

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

avec  $dU$  la variation infinitésimale d'énergie interne du système,  $\delta W$  le travail élémentaire reçu et  $\delta Q$  le transfert thermique élémentaire reçu.

#### Travail élémentaire des forces de pression

$$\delta W = \begin{cases} -P_{\text{ext}}dV & \text{cas général} \\ -PdV & \text{transfo quasi-statique avec équilibre mécanique} \end{cases}$$

Remarque : On a vu que pour un gaz parfait et une phase condensée incompressible et indilatable :  $\Delta U = C_V \Delta T$ . Le premier principe permet ainsi de relier les échanges d'énergie aux variations des grandeurs d'état du système.

### 3.2 Calculer un transfert thermique à l'aide d'un bilan d'énergie

On imagine une transformation dans laquelle l'état initial et l'état final sont connus. On peut évaluer le transfert thermique reçu par le système en appliquant le premier principe.

#### En résumé

- À partir des données de l'énoncé, identifier la nature de la transformation.
- Évaluer la température initiale et la température finale, en déduire la variation d'énergie interne  $\Delta U = C_V \Delta T$ .
- Calculer le travail (en général ce sera uniquement celui des forces de pression).
- Conclure avec le premier principe :  $Q = \Delta U - W$ .

#### Exemple

On considère  $n = 1,0$  mol d'un gaz parfait diatomique que l'on maintient à la température constante  $T = 300$  K. On détend ce gaz de sorte que sa pression passe de  $P_1 = 6,0$  bar à  $P_2 = 2,5$  bar. Calculer le travail et le transfert thermique reçus par le gaz au cours de cette transformation.  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### ► Mener un bilan d'énergie

La transformation est **isotherme** donc  $\Delta T = 0 \implies \Delta U = 0$ .

Le travail des forces de pression vaut  $W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$  (voir 2.1.2). Les volumes ne sont pas indiqués dans l'énoncé donc on transforme cette expression en utilisant l'équation d'état des gaz parfait, sachant que  $n$  et  $T$  se conservent :  $P_1 V_1 = P_2 V_2 \iff \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$ .

On conclut en appliquant le premier principe au gaz :  $Q = -W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = 2,2 \text{ kJ}$ .

### Application 3

On considère  $n = 1,0$  mol d'un gaz parfait diatomique que l'on maintient au volume constant  $V = 2,0$  L. On chauffe ce gaz de sorte que sa température passe de  $T_1 = 300$  K à  $T_2 = 350$  K. Calculer le travail et le transfert thermique reçus par le gaz au cours de cette transformation.

## 3.3 Déterminer un état final

Dans le paragraphe précédent on a vu que, connaissant  $\Delta U$  et  $W$ , on peut en déduire le transfert thermique  $Q$  reçu. Inversement on peut rencontrer des situations dans lesquelles on déterminera  $W$  et  $Q$  pour en déduire  $\Delta U$  et ainsi la variation de température du système.

### En résumé

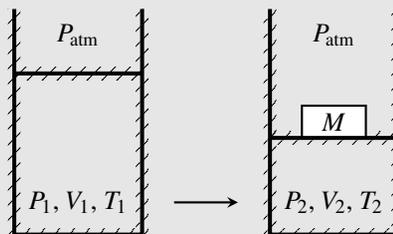
- Si le piston est mobile on détermine la pression finale en écrivant sa condition d'équilibre mécanique. Si les parois sont diathermes on détermine la température finale par équilibre thermique avec l'extérieur.
- À partir des données de l'énoncé, identifier la nature de la transformation.
- Exprimer le travail et le transfert thermique reçus.
- Déterminer la température finale grâce au premier principe :  $\Delta U = C_V \Delta T = W + Q$ .

### Exemple

Un gaz parfait monoatomique est placé dans un cylindre calorifugé de volume  $V_1 = 1,0$  L, à la température  $T_1 = 300$  K. Le gaz est en contact mécanique avec l'atmosphère de pression  $P_{\text{atm}} = 1,0$  bar par l'intermédiaire d'un piston mobile de section  $S = 50 \text{ cm}^2$  et masse négligeable. On pose une masse  $M = 10$  kg sur le piston et on attend qu'un nouvel état d'équilibre s'établisse dans le cylindre.

Données :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $g = 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ .

Déterminer l'état final ( $P_2, V_2, T_2$ ) du gaz.



► **Étudier l'équilibre mécanique d'un piston**

On peut déterminer la pression initiale  $P_1$  et la pression finale  $P_2$  du gaz en écrivant la condition d'équilibre mécanique du piston. On trouve  $P_1 = P_{\text{atm}} = 1,0 \text{ bar}$  et  $P_2 = P_{\text{atm}} + \frac{Mg}{S} = 1,2 \text{ bar}$ .

► **Identifier la nature de la transformation**

Les parois du cylindre sont calorifugées donc la transformation subie par le gaz interne est **adiabatique**. En posant la masse d'un seul coup sur le piston on fait brusquement varier la pression extérieure donc la transformation n'est pas quasi-statique.

► **Exprimer le travail et le transfert thermique reçus**

La transformation est adiabatique donc  $Q = 0$ .

Le travail des forces de pression s'écrit  $W = -\int P_{\text{ext}} dV$  avec  $P_{\text{ext}}$  la pression extérieure effective qui s'exerce sur le gaz. En tenant compte de la présence de la masse  $M$ , cette pression vaut  $P_{\text{ext}} = P_{\text{atm}} + \frac{Mg}{S}$ . **Elle est constante au cours de la transformation.** On peut ainsi écrire :

$$W = -P_{\text{ext}} \int_1^2 dV = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$$

On note que  $P_{\text{ext}} = P_2$ , ce qui permet d'écrire le travail sous la forme  $W = -P_2(V_2 - V_1)$ .

► **Mettre en œuvre le premier principe**

On applique le premier principe au gaz. Il est monoatomique donc  $C_V = \frac{3}{2}nR$ .

$$\Delta U = W \iff \frac{3}{2}nR(T_2 - T_1) = -P_2(V_2 - V_1)$$

Cette équation possède encore trois inconnues :  $T_2$ ,  $V_2$  et  $n$ . On poursuit la résolution en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits.

► **Mettre en œuvre la loi des gaz parfaits**

On écrit à l'état initial et final :  $V_1 = \frac{nRT_1}{P_1}$  et  $V_2 = \frac{nRT_2}{P_2}$ . On simplifie l'expression du premier principe :

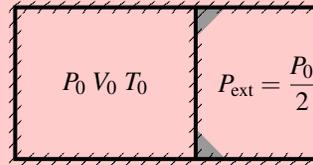
$$\frac{3}{2}(T_2 - T_1) = -P_2 \left( \frac{T_2}{P_2} - \frac{T_1}{P_1} \right)$$

Il n'y a plus qu'une seule inconnue  $T_2$ . Après calculs on trouve  $T_2 = \left( 3 + \frac{2P_2}{P_1} \right) \frac{T_1}{5} = 324 \text{ K}$ .

On détermine enfin le volume final :  $V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} = \frac{P_1 T_2}{P_2 T_1} V_1 = 0,9 \text{ L}$ .

**Application 4**

Un gaz parfait diatomique est enfermé dans un récipient aux parois parfaitement calorifugées ; l'une des parois est un piston mobile horizontalement. Dans l'état initial (figure ci-contre), le piston est bloqué et le gaz occupe alors un volume  $V_0$ , à une température  $T_0$  et sous une pression  $P_0$ .



On débloque alors le piston mobile et le gaz se détend spontanément, jusqu'à un nouvel état d'équilibre caractérisé par les paramètres  $V_1$ ,  $T_1$  et  $P_1$ . La pression de l'air extérieur est constante :  $P_{\text{ext}} = P_0/2$ .

Déterminer numériquement  $\frac{P_1}{P_0}$ ,  $\frac{T_1}{T_0}$  et  $\frac{V_1}{V_0}$ .

Vérifier que le volume augmente. Le gaz s'est-il réchauffé ou refroidi ?

## 4 Fonction d'état enthalpie

### 4.1 Définition

**Enthalpie**

L'enthalpie  $H$  d'un système thermodynamique est définie par :

$$H = U + PV$$

Comme l'énergie interne, l'enthalpie est une fonction d'état extensive qui s'exprime en joules.

### 4.2 Gaz parfait, 2<sup>ème</sup> loi de Joule

**Deuxième loi de Joule**

À quantité de matière constante, l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

Pour un gaz parfait on peut simplement écrire :  $H = U + nRT$ . On en déduit l'expression de l'enthalpie d'un gaz parfait monoatomique et diatomique.

$$H_{\text{mono}} = \frac{5}{2}nRT$$

et

$$H_{\text{dia}} = \frac{7}{2}nRT$$

### 4.3 Capacité thermique à pression constante

#### 4.3.1 Définition

On définit la *capacité thermique à pression constante*  $C_P$  d'un corps comme la dérivée de l'enthalpie par rapport à la température, *en supposant que la pression reste constante*.

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

C'est une grandeur extensive qui s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

#### 4.3.2 Gaz parfait

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température donc la capacité thermique à pression constante s'écrit sous la forme d'une dérivée simple :

$$C_P = \frac{dH}{dT} = \frac{d(U + nRT)}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR \implies \boxed{C_P = C_V + nR}$$

Cette relation entre  $C_P$  et  $C_V$  pour un gaz parfait s'appelle *relation de Mayer*.

#### Variation d'enthalpie d'un gaz parfait

Entre deux états d'équilibre :

$$\boxed{\Delta H = C_P \Delta T} \quad \text{avec} \quad C_P = \begin{cases} \frac{5}{2}nR & \text{GP monoatomique} \\ \frac{7}{2}nR & \text{GP diatomique} \end{cases}$$

#### 4.3.3 Coefficient de Laplace d'un gaz parfait

Le coefficient de Laplace  $\gamma$  d'un gaz parfait est défini par :

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

Il s'agit d'un nombre sans dimension qui est caractéristique de la nature du gaz parfait. On note que d'après la relation de Mayer  $C_P > C_V$  donc pour tout gaz parfait :  $\gamma > 1$ . Par exemple  $\gamma = \frac{5}{3}$  pour les gaz parfaits monoatomiques et  $\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$  pour les gaz parfaits diatomiques. À partir de la définition de  $\gamma$  et de la relation de Mayer on peut exprimer de façon générale les capacités thermiques à volume et pression constante d'un gaz parfait en fonction de  $\gamma$  :

$$\boxed{C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}} \quad \text{et} \quad \boxed{C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}}$$

#### 4.3.4 Phase condensée incompressible et indilatable

On admet que pour une phase condensée :  $PV \ll U$  de sorte que l'on fera les approximations suivantes :  $H \simeq U$  et  $C_P \simeq C_V$ . Ainsi pour une phase condensée il n'est pas nécessaire de préciser qu'une capacité thermique est à volume ou pression constante. On parle simplement de *capacité thermique*  $C$ .

##### Variation d'énergie interne et d'enthalpie d'une phase condensée

Entre deux états d'équilibre :

$$\Delta U = \Delta H = C\Delta T$$

Remarque : Pour les phases condensées on trouvera souvent dans les données la *capacité thermique massique*  $c$ . On écrira alors  $\Delta U = \Delta H = mc\Delta T$  avec  $m$  la masse du système.

#### 4.4 Premier principe pour les transformations monobares et isobares

L'enthalpie est une fonction d'état qu'il est pratique d'employer lorsque l'on veut réaliser un bilan d'énergie pour une transformation au cours de laquelle le système est en contact mécanique avec un pressostat (transformation monobare ou isobare).

##### Premier principe pour une transformation monobare ou isobare

Pour un système fermé en évolution monobare ou isobare entre deux états d'équilibre :

$$\Delta H = W' + Q$$

avec  $W'$  l'ensemble des travaux autres que ceux des forces de pression (par exemple le travail électrique reçu par une résistance chauffante).

En pratique on étudiera souvent des transformations monobares/isobares au cours desquelles il n'y a pas d'autres travaux que ceux des forces de pression. On écrira ainsi :

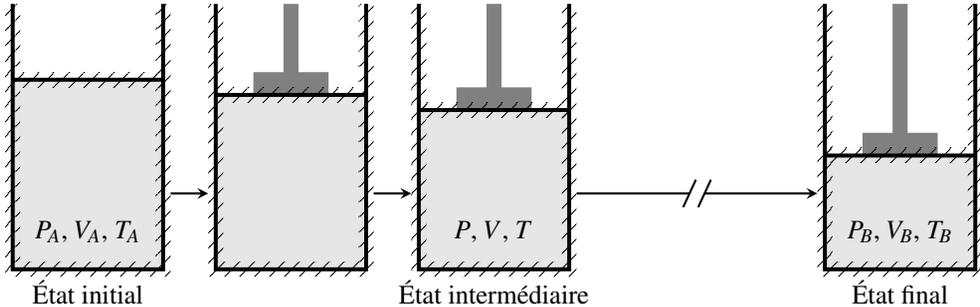
$$\Delta H = Q$$

La version du premier principe exprimée avec l'enthalpie est donc bien adaptée pour réaliser le **bilan thermique** d'une transformation monobare ou isobare. On en verra une illustration au paragraphe suivant avec la *calorimétrie*.

##### Application 5

On considère  $n = 1,0$  mol d'un gaz parfait diatomique que l'on maintient à la pression constante  $P = 1,0$  bar. On chauffe de sorte que la température passe de  $T_1 = 300$  K à  $T_2 = 350$  K. Calculer le travail et le transfert thermique reçu par le gaz au cours de cette transformation.

## 4.5 Lois de Laplace



Imaginons que l'on comprime (ou que l'on détende) un gaz parfait de façon adiabatique et quasi-statique. Une telle transformation possède des propriétés particulières, résumées mathématiquement sous la forme des *lois de Laplace*.

### Lois de Laplace

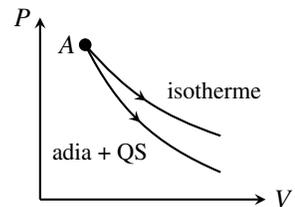
Au cours d'une transformation **adiabatique** et **quasi-statique** d'un **gaz parfait**, la quantité  $PV^\gamma$  est définie à tout instant de la transformation et se conserve :

$$PV^\gamma = \text{Cste}$$

avec  $\gamma$  le coefficient de Laplace du gaz parfait. À partir de cette relation et de la loi des gaz parfaits on peut établir deux autres versions équivalentes :

$$TV^{\gamma-1} = \text{Cste} \quad \text{et} \quad P^{1-\gamma}T^\gamma = \text{Cste}$$

Sur un diagramme de Watt le chemin suivi, pour une transformation adiabatique et quasi-statique d'un gaz parfait, est une hyperbole :  $P = \frac{\text{Cste}}{V^\gamma}$ . Cela ressemble à l'allure d'une isotherme ( $P = \frac{\text{Cste}}{V}$ ) mais, puisque l'on a toujours  $\gamma > 1$ , la décroissance est plus rapide. On retient que si une isotherme et une adiabatique quasi-statique se croisent, **l'adiabatique quasi-statique a la pente la plus forte**.



### Application 6

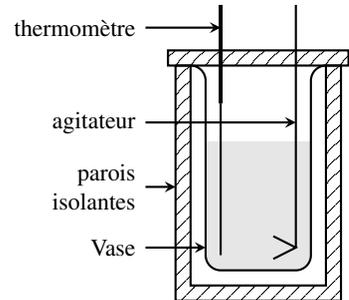
On place un gaz parfait diatomique ( $\gamma = 1,4$ ) dans une enceinte calorifugée de volume  $V_1 = 1,0\text{L}$ , à la température  $T_1 = 300\text{K}$  et la pression  $P_1 = 1,0\text{bar}$ . On comprime lentement le gaz jusqu'à la pression  $P_2 = 1,5\text{bar}$ .

1. Déterminer la température finale  $T_2$  et le volume final  $V_2$ .
2. À l'aide du premier principe déterminer numériquement le travail reçu par le gaz.

## 4.6 Exploiter l'extensivité de l'enthalpie : calorimétrie

### 4.6.1 Calorimètre

Un calorimètre est une enceinte calorifugée en contact mécanique avec l'atmosphère. On l'utilise généralement pour mesurer les propriétés thermiques d'une phase condensée (par exemple la capacité thermique d'un liquide ou d'un solide). Il est constitué d'un vase en aluminium dans lequel se produit la transformation et de parois isolantes recouvertes d'une fine couche réfléchissante afin de limiter au maximum les transferts thermiques avec l'extérieur. Le couvercle possède des ouvertures qui permettent de plonger un thermomètre ou encore un agitateur. Par la suite nous supposerons toujours que les transformations réalisées dans un calorimètre sont **isobares**.



Quand on réalise une expérience avec un calorimètre, il faut tenir compte du matériel qui se trouve à l'intérieur (vase, agitateur) car il participe aux échanges thermiques. Pour éviter les biais de mesure il est important de connaître la capacité thermique de ce matériel. Pour des raisons pratiques que nous verrons dans l'application suivante, on parle plutôt de la *valeur en eau* d'un calorimètre, définie comme la masse d'eau liquide qui aurait la même capacité thermique  $C$  que le calorimètre :  $C = \mu c_e$ , avec  $c_e$  la capacité thermique massique de l'eau liquide. D'un point de vue pratique on considérera dans les bilans thermiques que le calorimètre est équivalent à une masse d'eau liquide  $\mu$ , ce qui permettra de simplifier certains calculs.

#### Calorimétrie et bilan enthalpique

Soit un calorimètre dans lequel on réalise des transferts thermiques mettant en jeu une ou plusieurs phases condensées (masses  $m_i$ , capacité thermiques massiques  $c_i$ , variations de température  $\Delta T_i$ ). L'enthalpie étant une grandeur extensive, on peut exprimer la variation d'enthalpie du système constitué de **l'intégralité du contenu du calorimètre** de la manière suivante :

$$\Delta H = \sum \Delta H_i = \sum m_i c_i \Delta T_i$$

**Remarque :** Le calorimètre lui-même doit faire partie du système. Si, dans un exercice, la capacité thermique  $C$  du calorimètre est donnée, on l'inclura dans le bilan enthalpique avec le terme  $\Delta H_{\text{calo}} = C \Delta T_{\text{calo}}$ . Si c'est la valeur en eau  $\mu$ , on écrira  $\Delta H_{\text{calo}} = \mu c_e \Delta T_{\text{calo}}$ . S'il n'y a aucune indication concernant le calorimètre, on négligera son influence.

### 4.6.2 Application 1 : Méthode des mélanges

Cette méthode consiste à mettre en contact thermique, à l'intérieur d'un calorimètre, deux corps de températures initiales différentes. L'un sert de référence et l'autre est l'objet d'étude. La lecture de la température d'équilibre permet de remonter, à l'aide d'un bilan enthalpique, aux propriétés thermiques du corps d'étude (par exemple sa capacité thermique massique).

**En résumé**

- Appliquer le premier principe à l'**intégralité du contenu du calorimètre** (en fonction des indications de l'énoncé on influera éventuellement le calorimètre lui-même).
- Exprimer la variation d'enthalpie du système :  $\Delta H = \sum m_i c_i \Delta T_i$ .
- Conclure en exprimant la capacité thermique massique inconnue en fonction des données expérimentales.

**Exemple**

Dans un calorimètre de valeur en eau 70 g, on verse 100 g d'eau liquide. L'ensemble est initialement à la température de 20°C. On plonge alors un morceau de métal dont la masse est 200 g et dont la température initiale est de 60°C. À l'équilibre, on mesure une température de 24,5°C. Déterminer la capacité thermique massique du métal.

*Donnée* : Capacité thermique massique de l'eau liquide :  $c_e = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

**► Introduire les notations**

Il est important de définir des notations claires afin de mener des calculs littéraux. On notera  $\mu = 70 \text{ g}$  la valeur en eau du calorimètre,  $m_e$  la masse d'eau liquide,  $m_m$  la masse de métal,  $c_m$  sa capacité thermique massique. On notera enfin  $T_f = 20^\circ\text{C}$  la température initiale de l'eau,  $T_c = 60^\circ\text{C}$  celle du métal et  $T_{\text{eq}}$  la température d'équilibre finale.

**► Mettre en œuvre le premier principe**

On applique le premier principe au système {eau + métal + calorimètre}. La transformation est supposée isobare (propriété du calorimètre) donc :  $\Delta H = W' + Q$ . Les parois du calorimètre sont calorifugées donc  $Q = 0$  et il n'y a pas de travail électrique donc  $W' = 0$ . En conclusion :

$$\Delta H = 0$$

**► Écrire le bilan enthalpique du système**

La variation d'enthalpie du système s'écrit :  $\Delta H = m_e c_e \Delta T_e + m_m c_m \Delta T_m + \mu c_e \Delta T_{\text{calo}}$ . Au cours de cette transformation la température de l'eau et celle du calorimètre varient de  $T_f$  à  $T_{\text{eq}}$ , tandis que celle du métal varie de  $T_c$  à  $T_{\text{eq}}$ . Ainsi on obtient :

$$\begin{aligned} \Delta H &= m_e c_e (T_{\text{eq}} - T_f) + m_m c_m (T_{\text{eq}} - T_c) + \mu c_e (T_{\text{eq}} - T_f) \\ &= (m_e + \mu) c_e (T_{\text{eq}} - T_f) + m_m c_m (T_{\text{eq}} - T_c) \end{aligned}$$

**► Déterminer la grandeur inconnue**

On revient au premier principe et on isole la capacité thermique massique du métal  $c_m$  :

$$\Delta H = 0 \iff c_m = \frac{(m_e + \mu) c_e (T_{\text{eq}} - T_f)}{m_m (T_c - T_{\text{eq}})} = 450 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

**Application 7****Méthode électrique**

On introduit dans un calorimètre une masse  $m = 500$  g d'un liquide de capacité thermique massique  $c$  inconnue, initialement à la température  $T_0$ . On place dans ce liquide une résistance chauffante  $R = 10$  k $\Omega$  parcourue, à partir de  $t = 0$ , par un courant continu  $I = 100$  mA. La valeur en eau de l'ensemble {calorimètre + résistance chauffante} vaut  $\mu = 30$  g.

On suppose que l'on chauffe suffisamment lentement pour qu'à tout instant  $t \geq 0$  le système {liquide + résistance + calorimètre} soit en équilibre thermique à la température  $T(t)$ .

On rappelle la capacité thermique massique de l'eau liquide :  $c_e = 4,18$  kJ  $\cdot$  K $^{-1}$   $\cdot$  kg $^{-1}$ .

1. Exprimer le travail électrique  $W_{\text{elec}}$  reçu par la résistance entre  $t = 0$  et une date  $t > 0$  quelconque.
2. Déterminer la température  $T(t)$  en fonction de  $T_0$ ,  $m$ ,  $\mu$ ,  $c$ ,  $c_e$ ,  $R$ ,  $I$  et  $t$ .
3. On mesure que la température augmente de 5°C toutes les minutes. Calculer  $c$ .

**4.7 Exercice-bilan : étude d'un cycle****Application 8**

Un gaz parfait de coefficient de Laplace  $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,4$  est initialement dans l'état A de pression  $P_A = 1$  bar, température  $T_A = 300$  K et volume  $V_A = 1,0$  L. On lui fait subir la succession de transformations suivantes :

- Compression adiabatique et quasi-statique jusqu'à la pression  $P_B = 5$  bar ; le gaz est alors dans l'état B.
- Refroidissement isobare jusqu'à ce que la température revienne à sa valeur initiale  $T_A$  ; le gaz est alors dans l'état C.
- Détente isotherme jusqu'à ce que le gaz revienne dans l'état A.

*Donnée* : constante des gaz parfaits :  $R = 8,31$  J  $\cdot$  K $^{-1}$   $\cdot$  mol $^{-1}$ .

1. Représenter le cycle sur un diagramme de Watt ( $P, V$ ). Est-il moteur ou récepteur ?
2. Calculer la quantité de matière  $n$  en gaz, puis les capacités thermiques  $C_V$  et  $C_P$ .
3. Calculer  $T_B$  et  $V_B$ .
4. Calculer  $V_C$ .
5. Calculer le transfert thermique reçu au cours de chaque étape du cycle.
6. Calculer le travail reçu sur un cycle entier.