

# *Le Soulard*

**PCSI**

## **Tome 7 : Thermodynamique I**

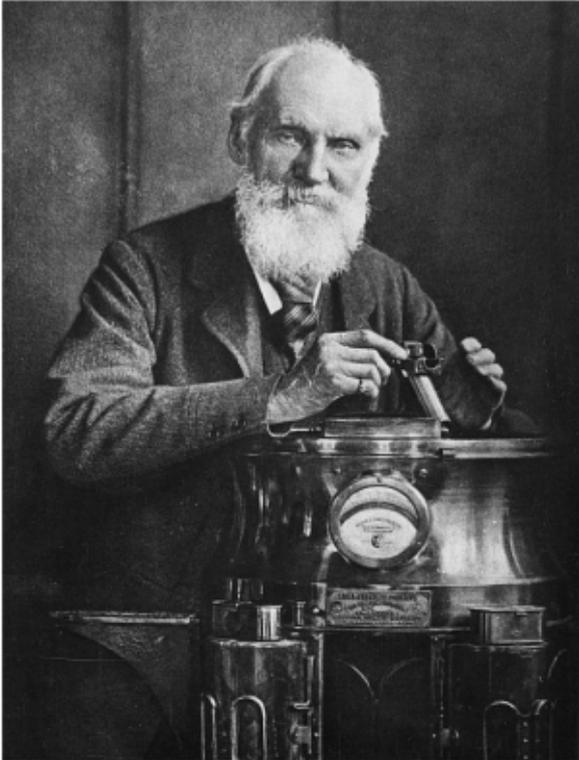
- *Description des systèmes thermodynamiques*
- *Premier Principe et bilan d'énergie*
- *Second Principe et bilan d'entropie*

***Cours de Physique  
de première année  
de classe préparatoire***

**Lycée Louis Thuillier**

## Table des matières

- 1 Description macroscopique des systèmes thermodynamiques** **3**
- 1.1 Système thermodynamique . . . . . 3
- 1.2 Grandeur ou variable d'état . . . . . 4
- 1.3 Équilibre thermodynamique d'un système . . . . . 7
- 2 Équation d'état** **11**
- 2.1 Pour un gaz . . . . . 11
- 2.2 Pour une phase condensée : solide ou liquide . . . . . 12
- 2.3 Application : ouverture d'un pot de compote . . . . . 12
- 3 Énergie interne d'un système** **13**
- 3.1 Qu'est-ce que l'énergie interne . . . . . 13
- 3.2 Variation de l'énergie interne d'un système . . . . . 14



**Savoirs** ♥

- ▷ ♥ système thermodynamique (ouvert, fermé, ...) et les 3 échelles de description de la matière
- ▷ ♥ **Grandeur d'état : pression et température**
  - ▷ définition d'une variable d'état
  - ▷ notion d'extensivité, d'intensivité
  - ▷ grandeur molaire, grandeur massique
  - ▷ définition, unité et dimension d'une pression
  - ▷ force de pression sur une surface
  - ▷ échelle de température : Kelvin versus degrés Celsius
- ▷ ♥ **Équilibre thermodynamique**
  - ▷ définition et lien avec les variables d'états
  - ▷ condition d'équilibre thermodynamique : équilibre thermique et équilibre dynamique
  - ▷ paroi diatherme et paroi adiabatique
- ▷ ♥ **Equation d'état**
  - ▷ équation d'état des gaz parfaits
  - ▷ équation d'état d'une phase condensée
  - ▷ diagramme d'Amagat et de Clapeyron
- ▷ ♥ **Énergie interne**
  - ▷ définition : énergie microscopique et énergie macroscopique
  - ▷ Capacité thermique à volume constant
  - ▷ Variation d'énergie interne d'un gaz parfait et d'une phase condensée

**Savoir Faire**

-  *Utiliser les équilibres thermiques et mécaniques pour trouver la température et la pression d'un système à l'équilibre thermodynamique*
-  *Utiliser les équations d'états pour trouver les variables thermodynamique inconnues*
-  *Calculer la variation d'énergie interne d'un système à l'aide de la variation de sa température et la capacité thermique*

La thermodynamique est apparue au XVIII<sup>ème</sup> siècle mais à connu son véritable essor au début du XIX<sup>ème</sup> siècle avec l'étude des machines thermiques (machine à vapeur, moteur à explosion, ...). Elle permet l'étude des transformations d'un système formé d'un très grand nombre de particules (de l'ordre du nombre d'Avogadro  $\mathcal{N}_A \simeq 6 \cdot 10^{23}$ ).

A cause du nombre élevé de particules, décrire le système en étudiant le mouvement individuel de chacun de ses constituant est impossible. Il est donc nécessaire d'accepter de ne pas tout décrire et de ne regarder le système qu'au **niveau macroscopique**. C'est pourquoi, quel que soit le point de vue envisagé, il faudra faire appel à de **nouveaux principes**, propres à la thermodynamique.

### Objectif du chapitre :

- ▷ introduire le vocabulaire propre à la thermodynamique
- ▷ introduire les outils qui permettent la description des systèmes à l'équilibre

## 1 Description macroscopique des systèmes thermodynamiques

### 1.1 Système thermodynamique

#### ► Définitions et vocabulaire

#### Définition. Système thermodynamique

Un système thermodynamique, noté  $(\Sigma)$ , est un système constitué d'un très grand nombre de particules microscopiques.

Il est délimité par une surface qui peut être réel (paroi) ou fictive (surface libre d'un liquide).

Tout ce qui n'appartient pas au système thermodynamique  $(\Sigma)$  est appelé le **milieu extérieur**.

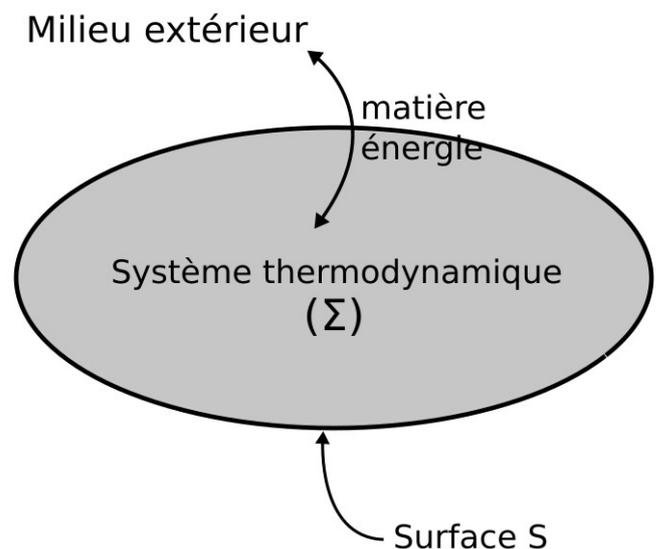
Un système et son milieu extérieur peuvent échanger :

- ▷ de l'énergie : **en joule**
- ▷ de la matière : **en kilogramme**

*Vocabulaire* : un système peut être

- ▷ **ouvert** : si des échanges de matière sont possible avec le milieu extérieur ;
- ▷ **fermé** : si le système n'échange pas de matière avec le milieu extérieur ;  
Sa quantité de matière  $n$  et sa masse  $m$  sont constantes.
- ▷ **isolé** : si le système n'échange ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur.

Schéma :



#### Méthode en DS. Bien commencer un exercice de thermo

On prendra bien le temps de **définir** le système étudié, si besoin en le hachurant sur un schéma représentant la situation.

#### Rappel à tout hasard :

- ▷ lien quantité de matière - masse - masse molaire :  $n = m/M$
- ▷ lien quantité de matière - nombre de particules :  $\mathcal{N} = n\mathcal{N}_A$
- ▷ lien volume - masse - masse volumique :  $m = \rho V$  avec  $V_{\text{sphère}} = 4\pi R^3/3$ ,  $V_{\text{cube}} = a^3$ ,  $V_{\text{cylindre}} = \text{Surface} \times \text{hauteur}$

### ► Échelles de description

A quelle échelle se placer pour décrire un système thermodynamique ? Une échelle est définie par une longueur typique, qui définit la taille de la fenêtre d'observation utilisée. On distingue en physique 3 échelles.

#### ▷ Échelle microscopique

*longueur typique* :  $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$  : c'est l'échelle de taille des particules qui composent la matière (molécules et atomes)

*Matière observée* : à cette échelle la matière est discontinue ( $\sim$ "y a des trous")

#### ▷ Échelle macroscopique

*longueur typique* : au delà du mm : c'est l'échelle des distances qui nous sont perceptibles

*Matière observée* : à cette échelle la matière est continue. Un échantillon est constitué d'une infinité de particules et on ne distingue ni les atomes ni les molécules.

#### ▷ Échelle mésoscopique *longueur typique* : taille intermédiaire entre l'échelle microscopique et macroscopique :

$$1\text{\AA} \ll l \ll 1\text{mm} \Rightarrow l \simeq 10\mu\text{m}$$

*Matière observée* : à cette échelle la matière est continue.

### Mésoscopique versus macroscopique et microscopique

▷ l'échelle mésoscopique est infiniment grande devant l'échelle microscopique : un échantillon mésoscopique contient une infinité de particules

▷ l'échelle mésoscopique est infiniment petite devant l'échelle macroscopique : à notre échelle, l'échelle mésoscopique est ponctuelle

*Exemple 1* : Un lac est composé de molécule d'eau (échelle microscopique). Une infinité de molécule d'eau donne une goutte d'eau (échelle mésoscopique). Une infinité de goutte d'eau donne un lac (échelle macroscopique).

### Propriété. Echelle de la thermodynamique

En thermodynamique, on se place à l'échelle macroscopique : les molécules **ça n'existe pas!**

## 1.2 Grandeur ou variable d'état

### Problème :

le nombre de particules à l'échelle macroscopique est le nombre d'Avogadro  $\mathcal{N}_A = 6 \cdot 10^{23}\text{mol}^{-1}$ .

*Exemple 2* : Considérons l'air dans un moteur de voiture  $V = 33\text{ cm}^3$ . Combien de molécule cela représente-t-il ? Combien de mole ? On donne le volume molaire de l'air :  $24\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

On calcule le nombre de mole à l'aide du volume molaire d'un gaz à pression ambiante  $V_m = 24\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

🔴🔴🔴 **Attention!**  $1\text{cm}^3 = 1 \times (10^{-2})^3\text{m}^3 = 10^{-6}\text{m}^3$  et  $1\text{L} = 1\text{dm}^3 = 10^{-3}\text{m}^3$ .

$$n = V \times V_m = 33 \cdot 10^{-3} \times 24.5 = 0.8\text{ mol}$$

Soit un nombre de particules :  $N = n \times \mathcal{N}_A = 4.8 \cdot 10^{23}$ . Ça fait beaucoup!!

En thermodynamique, on décrit les système à l'aide de grandeurs globales, c'est-à-dire des grandeurs qui s'appliquent sur tous le système.

### ► Définition

#### Définition. Variable d'état

Un variable d'état est une grandeur macroscopique caractérisant un système thermodynamique qui n'est définie qu'à l'équilibre.

**Exemple 3 :** Pour un gaz dans une bouteille, on définit :

- ▷ sa température
- ▷ son volume
- ▷ sa masse
- ▷ sa quantité de matière (le plus souvent constant)
- ▷ sa pression
- ▷ ...

**Astuce :** les rocks stars de la thermo

- ▷ pour un gaz : la tri-force température-pression-volume
- ▷ pour un liquide/solide : la seule et unique température

**Définition. Variable extensive et variable intensive**

- ▷ Une variable d'état est dite extensive si elle est proportionnelle à la taille du système
- ▷ Une variable d'état est dite intensive si elle ne dépend pas de la taille du système.

**Exemple 4 :** Ranger les variables d'états précédentes dans une des deux catégories :

- ▷ **Extensive :** volume, masse, quantité de matière, ...
- ▷ **Intensive :** température, pression, vitesse, ...

**3 astuce pratique :**

1. On ne fait **jamais** de somme de variables intensives (que des différences)  
*Température + Température = Problème mais Température - Température = OK*
2. Le produit et quotient de grandeurs :

$$\text{intensive} \times \text{extensive} = \text{extensive}; \quad \text{et} \quad \frac{\text{extensive}}{\text{extensive}} = \text{intensive}$$

3. **Homogénéité :** une température est rarement égale à un volume!!! De même une grandeur extensive/intensive ne peut être égale qu'à une autre grandeur extensive/intensive

**Notation importante!!!!!!**

Soit  $A$  une grandeur extensive. On note :

- ▷  $A_m$  sa grandeur intensive molaire associée :  $A_m = \frac{A}{n}$
- ▷  $a$  sa grandeur intensive massique associée :  $a = \frac{A}{m}$

☛☛☛ **Attention !** le  $m$  en indice est pour molaire, pas masse!!  
 (en anglais, masse ne commence pas par un "m").

**Exemple 5 :** On note  $C_V$  la capacité thermique (on étudiera plus tard ce que ça représente) d'un système de masse  $m$  et de quantité de matière  $n$ . On a alors :

- ▷ avec la masse :  $C_V = m \times c_V$
- ▷ avec la quantité de matière :  $C_V = n \times C_{V,m}$

**Exemple 6 :** On considère une bouteille de 1.5L d'eau. Calculer  $V_m$  et  $v$ .

- ▷ On sait (ou doit savoir) que 1kg c'est 1L. Ça c'est la masse volumique  $\rho_{eau} = 1\text{kg/L} = 10^3\text{kg/m}^3$ .
- ▷ 1L d'eau pèse 1kg donc :  $v = 1\text{L}/1\text{kg} = \frac{10^{-3}}{1}\text{m}^3/\text{kg}$ . On retrouve l'inverse de la masse volumique.
- ▷ La masse molaire de l'eau est  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18\text{g/mol}$  donc pour un kilogramme d'eau :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1\text{kg}}{18\text{g/mol}} = \frac{10^3\text{g}}{18\text{g/mol}} \simeq 56\text{mol}$$

Finalemnt  $V_m = 1\text{L}/56\text{mol} = 10^{-3}/56\text{m}^3/\text{mol} = 1,8 \cdot 10^{-5}\text{m}^3/\text{mol}$ .

☛☛☛ **Attention ! aux UNITÉS en thermodynamique**

► **La pression**

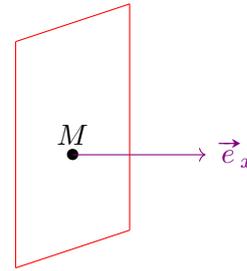
La pression est une grandeur qui représente l'intensité de la force qu'exerce un fluide (gaz ou liquide) sur une paroi.

**Définition. Force de pression**

Soit un fluide à une pression  $P$  au contact avec une surface  $S$ . La force de pression  $\vec{F}$  exercée par le fluide sur la paroi est :

$$\vec{F} = PS\vec{n}$$

avec  $\vec{n}$  le vecteur unitaire perpendiculaire à la paroi, orienté du fluide vers la paroi.



La pression est donc une force par unité de surface :

$$\text{pression} = \frac{\text{force}}{\text{surface}} = \frac{MLT^{-2}}{L^2} = M.L^{-1}T^{-2}$$

Son unité est le Pascal (Pa). On utilise néanmoins :

- ▷ le bar : 1 bar =  $10^5$  Pa
- ▷ l'atmosphère : 1 atm = 1.013 bar

**Définition. Pression extérieure**

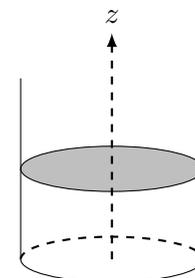
La pression extérieure est la pression équivalente qui exercerait la même force sur la paroi du système.

☛☛☛ **Attention !** Ce n'est pas nécessairement la pression à l'extérieur (*i.e.* pression atmosphérique)!!!!

**Exemple 7 : Force sur un piston**

On considère un vérin cylindrique constitué d'un tube de section  $S = 20\text{cm}^2$  et un piston mobile de masse nulle capable de se déplacer sans frottement solide à l'intérieur.

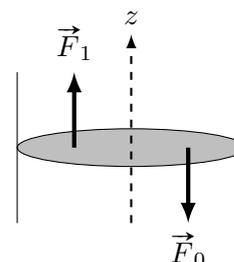
Le gaz à l'intérieur est à la pression  $P_1$ , l'air extérieur est à la pression  $P_0 = 1,0\text{bar}$ .



1. Exprimer la force de pression  $\vec{F}_0$  exercée par l'extérieur sur le piston. En déduire la pression extérieure  $P_{ext}$ .
2. Exprimer la force de pression  $\vec{F}_1$  exercée par le gaz à l'intérieur du cylindre sur le piston.
3. A quelle condition sur  $P_1$  le piston est à l'équilibre ?
4. Même question que précédemment mais désormais on dépose sur le piston une masse  $M$ .

On n'oublie pas le **SCHEMA !!** pour faire un bilan des forces appliquées sur le piston !!

- ▷  $\vec{F}_0 = P_0S(-\vec{e}_z)$  et donc  $P_{ext} = P_0$
- ▷  $\vec{F}_1 = P_1S(+\vec{e}_z)$



A l'équilibre la somme des forces est nul et donc  $P_0 = P_1$ .

Dans le cas où on dépose une masse  $M$

$$\triangleright \vec{F}_0 = P_0 S (-\vec{e}_z)$$

$$\triangleright M\vec{g} = -mg\vec{e}_z$$

$$\triangleright \vec{F}_1 = P_1 S (+\vec{e}_z)$$

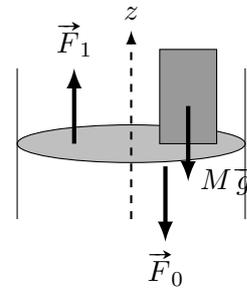
La force totale exercée par l'extérieure est

$$-(P_0 S + Mg)\vec{e}_z \text{ soit}$$

$$-S \left( \underbrace{P_0 + \frac{Mg}{S}}_{P_{ext}} \right) \vec{e}_z$$

A l'équilibre la somme des forces est nul et donc

$$P_0 = P_1 + Mg/S = P_{ext}.$$



► **La température**

La température représente l'agitation microscopique des particules qui constitue le milieu observé. Néanmoins, la thermodynamique se place à l'échelle macroscopique : les molécules n'existent pas, cette définition n'a alors pas de sens.

D'un point de vu macroscopique la température est une grandeur intensive qui permet de décrire :

- ▷ la variation d'énergie d'un système
- ▷ l'équilibre thermique entre deux système

**Unités :**

la température d'un corps s'exprime en kelvin (K) et en degré Celsius ( $C^\circ C$ ) :

$$T[C^\circ] = T[K] - 273.15$$

☞☞☞ **Attention !** La température la plus basse est  $T = -273.15C^\circ C$ . Une température en kelvin est toujours positive!

☞☞☞ **Attention !** L'unité du système international, et donc de toute application numérique est le kelvin.

☞☞☞ **Attention !** L'unité est le kelvin, pas le degré Kelvin!

► **Le volume**

*J'aime à croire que tout le monde sait ce qu'est un volume. Néanmoins ...*

Volume classique :

$$\triangleright \text{pavé de côté } a, b, c : V = abc$$

$$\triangleright \text{sphère de rayon } R : V = \frac{4}{3}\pi R^3$$

$$\triangleright \text{cylindre de section } S/\text{de rayon } r \text{ et de hauteur } h : V = Sh = \pi r^2 h$$

**1.3 Équilibre thermodynamique d'un système**

**Définition. Equilibre thermodynamique**

Un système thermodynamique est à l'équilibre lorsque ses variables d'états (température, volume, pression) sont constantes dans le temps.

Le mot "thermodynamique" est composé de deux racines :

- ▷ thermique : "relatif à la température"
- ▷ dynamique : "relatif au mouvement"

**Propriété. Equilibre thermodynamique**

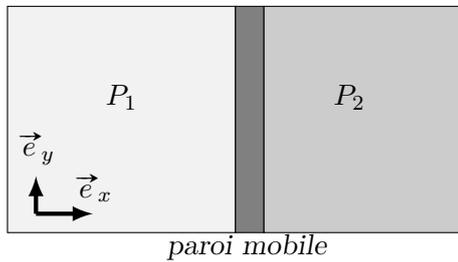
Une système **thermodynamique** est à l'équilibre **thermodynamique** s'il est à l'équilibre dynamique et thermique.

### ► Équilibre mécanique (~ dynamique)

#### Propriété. Équilibre dynamique/mécanique

Un système thermodynamique est à l'équilibre mécanique avec l'extérieur lorsque ses parois sont immobiles.

Exemple 8 :



▷ la force exercée par le fluide 1 :

$$\vec{F}_1 = P_1 S \vec{e}_x$$

▷ la force exercée par le fluide 2 :

$$\vec{F}_2 = P_2 S (-\vec{e}_x)$$

Lorsque l'équilibre mécanique est atteint, la paroi mobile est fixe. En appliquant la seconde loi de Newton, on en déduit que les forces de pressions du gaz 1 et du gaz 2 se compensent.

$$\vec{F}_1 + \vec{F}_2 = \vec{0} \text{ donc } P_1 = P_2$$

\*\*\* **Attention !** On distinguera deux types de parois :

- ▷ **parois mobiles** : à l'équilibre mécanique  $P_{\text{intérieure}} = P_{\text{extérieure}}$  mais le volume est inconnue *a priori*
- ▷ **parois immobiles** : on ne peut rien dire sur  $P_{\text{intérieure}}$  et  $P_{\text{extérieure}}$  mais le volume est constant (égal à sa valeur initiale)

### ► Équilibre thermique

#### Propriété. Équilibre thermique

En cas de transfert thermique entre deux système  $S_1$  et  $S_2$ , à l'équilibre **thermique**, les température de  $S_1$  et  $S_2$  sont égales.

L'existence de transfert thermique dépend :

- ▷ de l'échelle de temps considéré : "rapide ~ pas de transfert thermique"
- ▷ des parois entre les deux systèmes

#### Définition. Paroi adiabatique et diatherme

- ▷ Une paroi est diatherme si elle est perméable aux transferts thermiques.
- ▷ Une paroi est adiabatique (ou calorifugée) si elle interdit tout transfert thermique.

**Astuce :**

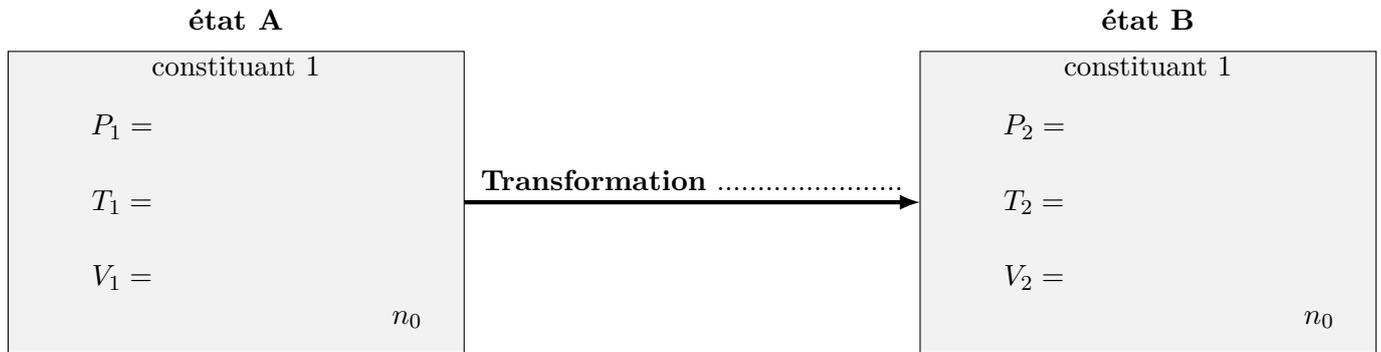
- ▷ **paroi diathermes** : échange d'énergie  $Q \neq 0$  et à l'équilibre  $T_{\text{intérieure}} = T_{\text{extérieure}}$ .
- ▷ **paroi adiabatique ou calorifugée** : pas échange d'énergie  $Q = 0$  et à l'équilibre on ne peut rien dire sur  $T_{\text{intérieure}}$  et  $T_{\text{extérieure}}$ .

► **Bien présenter c'est le début de l'efficacité ...**

En thermodynamique on étudie des états d'équilibres reliés entre eux par des transformations thermodynamique.

**Représenter une transformation thermodynamique**

$$\Sigma = \{\text{consituant 1}\}$$



- ▷ si le système est composé de plusieurs "sous-système", on fera l'effort de présentation pour chacun d'entre eux
- ▷ dans le cas d'un solide ou d'un liquide ou d'un solide, inutile de préciser  $V$  et  $P$ .

**Exemple 9 :**

On étudie  $n = 2$  moles gaz enfermées dans un cylindre de section  $S$ . Le haut du cylindre est constitué d'un piston dont on néglige la masse et qui est libre de se déplacer sans frottement. On dépose dessus un récipient sans masse de volume 1L de masse négligeable. Les parois sont diathermes et on note  $P_0$  et  $T_0$  la pression et la température extérieure.

On considère deux états d'équilibres :

- ▷ **état 1** : le récipient est vide
- ▷ **état 2** : le récipient est rempli d'eau

1. Dans chacun des états d'équilibres, donner la quantité de matière, la température et la pression du gaz à l'équilibre thermodynamique.

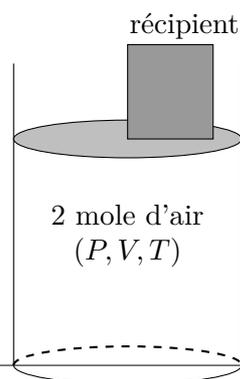
Quelle grandeur thermodynamique reste, pour le moment, inconnue ?

2. Qu'est-ce qui change si :

- ▷ les parois étaient adiabatiques
- ▷ le piston ne pouvait pas bouger

**CORRECTION**

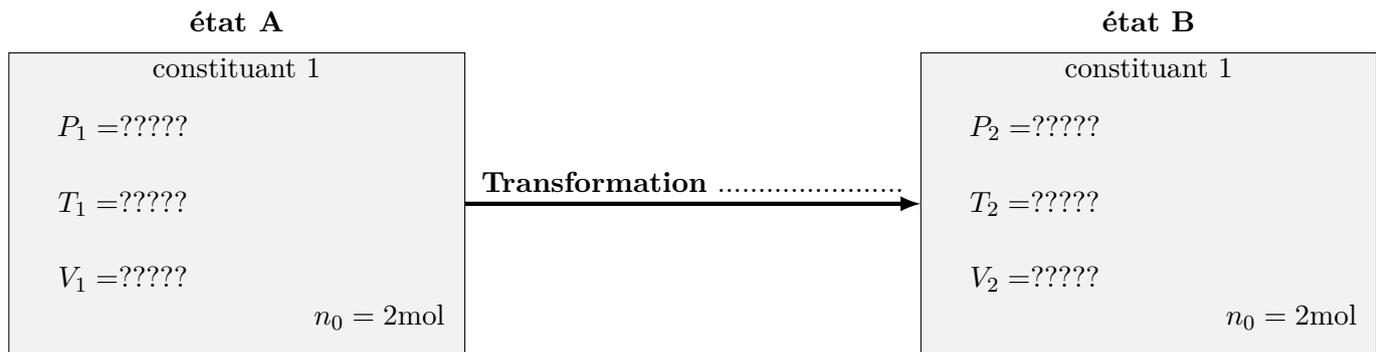
1. ► **Définition du système** ⇒ **SChEMAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA!!!**



**On définit le système !!** Une bonne astuce est de le hachuré/colorier sur le schéma. Ici on étudie le gaz dans le cylindre.

$$\Sigma = \{2 \text{ moles de gaz dans le cylindre}\}$$

▷ **Transformation thermodynamique**



Nous allons étudier séparément chacun des états d'équilibres pour trouver les grandeurs thermodynamiques.

▷ **Etat A, le récipient est vide**

équilibre thermodynamique = équilibre thermique + équilibre dynamique

▷ équilibre mécanique :

La paroi est mobile, les pressions s'équilibrent :  $P_1 = P_0$

▷ équilibre thermique :

les parois sont diathermes, les températures s'équilibrent :  $T_1 = T_0$

*A chaque fois qu'on trouve une variable thermo, on peut compléter le tableau du début.*

▷ **Etat B, le récipient est plein**

équilibre thermodynamique = équilibre thermique + équilibre dynamique

▷ équilibre mécanique :

La paroi est mobile, les pressions s'équilibrent :  $P_1 = P_0 + Mg/S$  avec  $M = 1\text{kg}$  (masse de 1L d'eau).

▷ équilibre thermique :

les parois sont diathermes, les températures s'équilibrent :  $T_1 = T_0$

Il n'est pas possible (pour le moment) de trouver le volume.

2. ▷ si les parois étaient adiabatiques : pas d'équilibre des températures  $\Rightarrow$  il aurait été impossible de trouver  $T_1$  et  $T_2$ .

**Mais** le transfert thermique est nul.

- ▷ si le piston était immobile : les pistons ne s'équilibrent pas forcément  $\Rightarrow$  il aurait été impossible de trouver  $P_1$  et  $P_2$ .

**Mais** le volume est fixe  $V_1 = V_2$  (toujours inconnu pour autant).

## 2 Équation d'état

Les variables d'états permettent de décrire l'état d'un système à l'équilibre thermodynamique. Certaines (pression et température) sont fixées par l'extérieure, d'autre (quantité de matière) par les conditions initiales. Comment trouver celles qui manquent ?

### Définition. Équation d'état

Une équation d'état décrit le comportement d'un système thermodynamique à l'équilibre. Elle s'écrit, le plus souvent, comme une équation reliant les variables d'état.

☹☹☹ **Attention !** Une équation d'état est propre au milieu considéré ! On distingue :

- ▷ les phases diluées : les gaz
- ▷ les phases condensés : les fluides et solides

### 2.1 Pour un gaz

#### ► Loi des gaz parfaits

#### Théorème. Loi des gaz parfaits

Un gaz parfait obéit à l'équation d'état :

$$PV = nRT$$

avec  $R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  la constante des gaz parfaits.

Un gaz parfait est un gaz constitué de particules sans **volume** et sans interactions entre elles.

Ca marche très bien à basse pression (comme la pression atmosphérique).

☹☹☹ **Attention !** unités **unités UNITES UNITES!!!**

- ▷  $P$  est en Pascal
- ▷  $V$  est en  $\text{m}^3$
- ▷  $n$  est en mole
- ▷  $T$  est en kelvin

*Exemple 10 : On reprend l'exemple 8 : à l'aide de l'équation des gaz parfaits, en déduire la volume  $V$  su système dans chacun des cas.*

*On a juste à appliquer la loi dans l'état A et B*

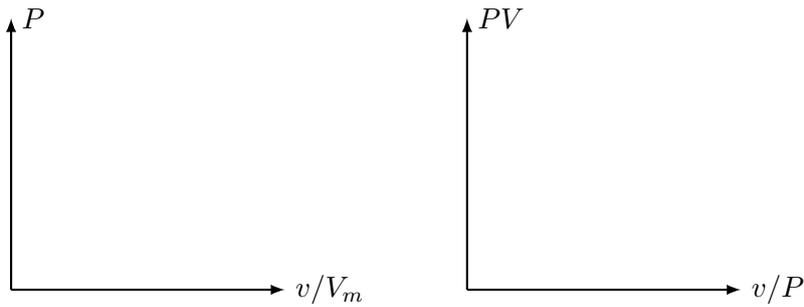
$$\text{état AV}_1 = \frac{n_0RT_0}{P_0} \quad ; \quad \text{état BV}_2 = \frac{n_0RT_0}{P_0 + Mg/S} < V_1$$

#### ► Étude expérimentale

Pour vérifier, ou trouver, l'équation d'état d'un gaz on représente sur un graphe l'évolution d'une variable d'état en fonction d'une autre. On retiendra deux représentation particulière.

#### Définition. Représentation d'Amagat et de Clapeyron

- ▷ le diagramme de Clapeyron représente l'évolution de la pression  $P$  (ordonnée) en fonction du volume (abscisse) massique  $v$  ou molaire  $V_m$ .
- ▷ le diagramme d'Amagat où on représente l'évolution de la pression fois le volume  $PV$  (ordonnée) en fonction de la pression  $P$  (abscisse)

**Exemple 11 :**

Représenter sur un diagramme d'Amagat et de Clapeyron, la courbe caractéristique d'un gaz parfait.

On veut une expression de la forme : ordonnée =  $F$ (abscisse).

Pour un gaz parfait  $PV = nRT$  donc :

- ▷ Clapeyron :  $P = nRT/V \Rightarrow$  à température fixée (isotherme), c'est une courbe de la forme  $1/x$ .
- ▷ Amagat :  $PV = nRT$  à température fixée (isotherme), c'est une droite horizontale.

## 2.2 Pour une phase condensée : solide ou liquide

### Théorème. Equation d'état d'une phase condensée

Une phase condensée incompressible et indilatable possède un volume molaire  $V_m$  et un volume massique  $v$  indépendant de la pression et la température.

*Astuce pratique :*

Une phase condensée de masse/quantité de matière constante  $m_0/n_0$  possède un volume  $V$  constant :

$$V = m_0 v = n_0 V_m$$

Souvent on utilise la masse volumique  $\rho = 1/v$ .

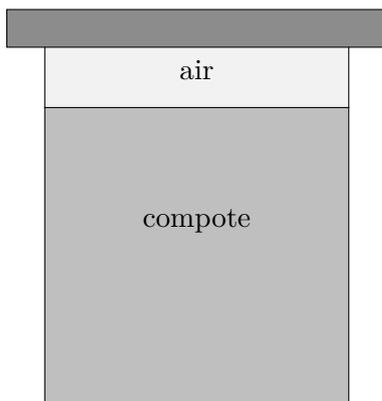
🚫🚫🚫 **Attention !** Le volume molaire  $V_m$  et le volume massique  $v$  dépendent du milieu.

## 2.3 Application : ouverture d'un pot de compote

Dans cette partie on cherche à répondre à la question suivante : pourquoi est-t-il si difficile d'ouvrir un pot de compote ? (ça marche aussi avec de la confiture ou n'importe quelle autre conserve ...)

$\Sigma = \{\text{air coincé dans le pot}\}$

- ▷ état initial : avant qu'on ferme le pot, lorsque l'ensemble est à haute température
- ▷ état final : au moment de l'ouvrir, quand le pot s'est refroidi

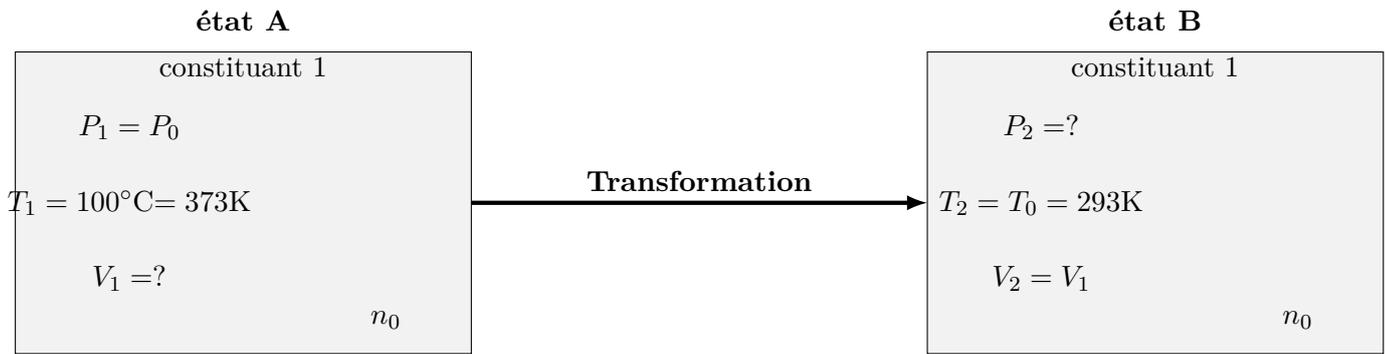


### ▷ Etat A

- ▷ équilibre mécanique : l'air est en contact avec l'atmosphère :  $P_1 = P_0$
- ▷ équilibre thermique : l'air est à l'équilibre avec la compote chaude :  $T_1 = 100^\circ\text{C}$ .

### ▷ Etat B

- ▷ équilibre mécanique : pas de paroi mobile, on ne peut rien dire sur la pression mais  $V_2 = V_1$
- ▷ équilibre thermique : l'air est à l'équilibre avec la compote froide/l'air extérieur  $T_2 = 20^\circ\text{C}$



**Loi des GP :**

**Méthode en DS. Utilisation des GP pour relier deux états d'équilibre**  
 On essaiera de construire avec la loi des GP une grandeur conservée entre les deux états.

Ici par exemple, la quantité de matière,  $R$  et le volume est fixe, donc  $nR/V = \text{constante}$  (inconnue ici).  
 Donc

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow P_2 = \frac{T_2}{T_1} P_1 = \frac{T_0}{T_c} P_0 < P_0$$

On remarque alors que la pression à l'intérieur du pot est plus faible que la pression extérieure. Pour ouvrir le pot de compote, il faut "surpasser" cette différence de pression, soit appliquer une force

$$F = \Delta PS = (P_0 - P_1) S$$

🔴🔴🔴 **Attention !** pour faire les application numériques on doit mettre les température **en Kelvin**, les pression **en bars** et les volume **en m<sup>3</sup>**.

On trouve alors une force  $F$  équivalente au poids d'une masse de 15kg.

### 3 Énergie interne d'un système

#### 3.1 Qu'est-ce que l'énergie interne

► **Énergie macroscopique/Énergie microscopique**

Prenons un litre d'eau. A l'aide d'énergie électrique (que je paie à EDF) je peux :

- ▷ chauffer mon eau, en la mettant dans une bouilloire
- ▷ la mettre en mouvement, en utilisant une pompe

L'eau peut donc absorber/stocker de l'énergie sous deux formes :

- ▷ sous forme d'énergie cinétique ou d'énergie potentielle visible à l'oeil nu : c'est l'énergie macroscopique.
- ▷ sous forme d'énergie thermique "invisible" à l'oeil nu, c'est l'énergie microscopique.

► **Définition**

**Définition. Énergie interne**

L'énergie interne  $U$  d'un système macroscopique est la somme de

- ▷ son énergie macroscopique  $E_{\text{macro}}$
- ▷ son énergie microscopique  $E_{\text{micro}}$

$$U = E_{\text{macro}} + E_{\text{micro}}$$

C'est une grandeur extensive dont l'unité est le Joule.

- ▷ En mécanique  
 on néglige l'énergie interne des système donc  $U = E_{\text{macro}} = E_c + E_p$  : l'énergie interne est l'énergie mécanique.
- ▷ En thermodynamique  
 les système sont le plus souvent au repos macroscopique : l'énergie interne est assimilée à l'énergie microscopique.

🔴🔴🔴 **Attention !** Si le système étudié est en mouvement on n'oubliera pas de prendre en compte son énergie macroscopique !

**Définition. Energie interne molaire, énergie interne massique** On définit alors l'énergie interne massique  $u$  et l'énergie interne molaire  $U_m$  :

$$U = mu \quad \text{ou} \quad U = nU_m$$

### ► Capacité calorifique à volume constant

L'énergie interne d'un système est intimement liée à sa température. On s'intéresse alors à la variation de l'énergie interne d'un système vis-à-vis de  $T$ .

**Définition. Capacité thermique à volume constant**

La capacité thermique à volume constant d'un corps est :

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

*Avec les mains :*

plus  $C_V$  d'un système est grand, plus il est difficile énergétiquement parlant de faire monter sa température.

**Propriété. Somme de capacité thermique**

La capacité thermique est une grandeur extensive : on somme les  $C_V$ .

On définit alors :

▷ la capacité thermique à volume constant molaire :  $C_{V,m}$

▷ la capacité thermique à volume constant massique :  $c_V$

$$C_V = nC_{V,m} = mc_V$$

| *Application 1* : Par une analyse dimensionnelle, donner les unités de  $C_V$ .

## 3.2 Variation de l'énergie interne d'un système

### ► Gaz parfait

**Propriété. Energie interne d'un gaz parfait : première loi de Joule**

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température.

En première approximation, la variation d'énergie interne d'un gaz parfait entre deux états  $A$  et  $B$  est :

$$\Delta_{AB}U = C_V(T_B - T_A)$$

🔴🔴🔴 **Attention !** on exprime  $C_V$  ç l'aide de  $C_{V,m}$  !

Pour certains gaz parfaits, une expression théorique de  $U$  et  $C_{V,m}$  est possible.

▷ **gaz parfait monoatomique** : He, Ne, ...

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R$$

▷ **gaz parfait diatomique** : O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, ...

$$C_{V,m} = \frac{5}{2}R$$

▷ formule générale :

$$C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad \text{avec } \gamma \text{ le coefficient de compression adiabatique (valeur donnée par l'énoncé)}$$

| *Exemple 12* : Calculer la variation d'énergie interne de 3,0 mole de diazote (air ambiant) si la température passe de 10C° à 100C°.

▷  $\Sigma = \{ 3 \text{ mode de diazote} \}$

**Variation d'énergie :**

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_f - T_i) = n\frac{5}{2}R(T_f - T_i) = 6,2 \cdot 10^3 J$$

☹☹☹ **Attention !** il y a plein d'AN en thermo : on fait attention aux chiffres significatifs (dans le doute 2 ou 3).

### ► Phase condensée

#### Propriété. Energie interne d'une phase condensée

La variation d'énergie interne d'une phase condensée incompressible et indilatable entre deux états  $A$  et  $B$  est :

$$U_B - U_A = nC_{V,m}(T_B - T_A)$$

☹☹☹ **Attention !** on exprime  $C_V$  ç l'aide de  $c_V$  ou  $C_{V,m}$  !

♡ **Ordre de grandeur à connaître** ♡ :

pour l'eau  $c_V = 4 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ .

**Exemple 13 :** Je réchauffe une tasse de café (330mL) de la température ambiante  $20^\circ\text{C}$  à  $60^\circ\text{C}$ . Quelle est la variation de l'énergie interne de mon café ?

Donner la hauteur équivalente  $h$  à laquelle il faudrait monter ma tasse de café froide pour générer le même variation d'énergie.

▷  $\Sigma = \{ 330\text{mL d'eau} \}$

**Variation d'énergie :**

$$\Delta U = mc_V(T_f - T_i) = 0.33 \times 1 \times 10^3 \times 40 = 13200 J$$

☹☹☹ **Attention !** Une différence de température est la même en Kelvin et en Celsius **mais pas un rapport !!**

$$\theta_2(^{\circ}) - \theta_1(^{\circ}) = T_2(K) - T_1(K) \quad \text{MAIS} \quad \frac{\theta_2(^{\circ})}{\theta_1(^{\circ})} \neq \frac{T_2(K)}{T_1(K)}$$

*Astuce pratique :* On retiendra qu'une Joule c'est très peu, il ne faut pas avoir peur des puissance élevée dans les AN!!

**Energie potentielle équivalente :**  $\Delta E_p = mgh = 13200 J$  soit  $h = 4000\text{m}$ .

#### Méthode en DS. Variation d'énergie interne

Entre deux états 1 et 2 :

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$$

▷ **solide/liquide :** on utilise  $C_V = mc_V$

$$C_V = m \times c$$

$c$  donné sauf pour l'eau,  $c_{ea} = 4000 \text{ J/K/kg}$

▷ **gaz parfait :** on utilise  $C_V = nC_{V,m}$

▷ mono-atomique :  $3R/2$ ;

▷ diatomique :  $5R/2$

▷ **cas général**

$$\frac{R}{\gamma - 1}$$

*Il n'y a pas de formules, il n'y a que des méthodes.*

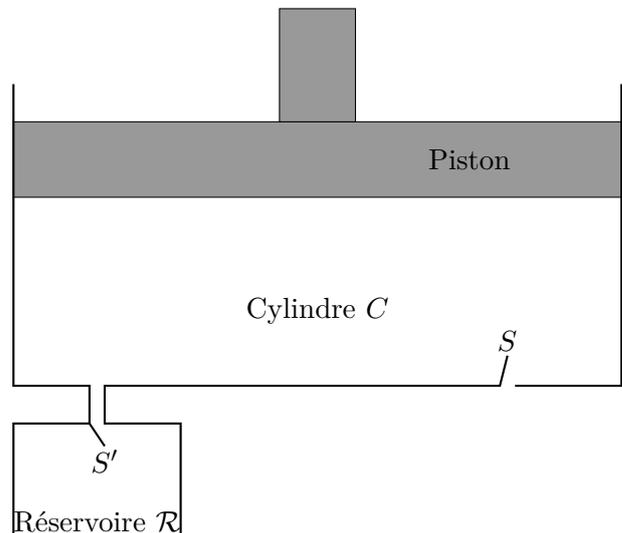


# Compresseur isotherme

Lycée Louis Thuillier - Physique - PCSIB

Un compresseur est constitué de la façon suivante : un piston se déplace dans un cylindre  $C$  qui communique à l'aide de deux soupape  $S'$  et  $S$  à un réservoir  $\mathcal{R}$  contenant l'air comprimé et l'atmosphère à la pression  $P_0$ . Le réservoir contient initialement de l'air à la pression atmosphérique  $P_0$ .

Le volume  $V_C$  de l'air dans le cylindre  $C$  varie entre  $V_M$  (piston tout en haut) et  $V_m$  (piston tout en bas). A cause de la nécessité d'allouer un espace entre le cylindre et le réservoir,  $V_m \neq 0$ .



Le piston fonctionne de la façon suivante :

- ▷ la soupape  $s$  s'ouvre à la montée du piston, laissant l'air extérieur remplir le cylindre  $C$
- ▷ la soupape  $s$  se ferme à la descente du piston, empêchant l'air dans le cylindre de ressortir dans l'atmosphère
- ▷ la soupape  $s'$  s'ouvre lorsque la pression dans le cylindre devient supérieur ) la pression dans le réservoir  $\mathcal{R}$  et se ferme pendant la montée du piston

On suppose que tous les mouvements du piston sont suffisamment lents pour que la température du gaz à l'intérieur du compresseur soit constant, égal à  $T_0$ .

Initialement le piston est en position haute,  $V_C = V_M$ .

1. Rappeler la loi des gaz parfaits. On précisera les unités de chaque grandeur.
2. Pour le plaisir, convertir 10mL en  $m^3$  et  $20cm^2$  en  $m^2$ .
3. Exprime le nombre de mole  $n_C$  et  $n_{\mathcal{R}}$  dans le cylindre et dans le réservoir initialement en fonction de  $P_0$ ,  $V_M$ ,  $V_{\mathcal{R}}$ ,  $R$  et  $T_0$ .

On abaisse le piston jusqu'en position basse  $V_C = V_m$ . La soupape  $S'$  est ouverte, les molécules de gaz dans le cylindre et le réservoir se mélangent. On note  $P_1$  la pression dans le réservoir et le cylindre.

4. Exprime le nombre de mole  $n_C$  et  $n_{\mathcal{R}}$  dans le cylindre et dans le réservoir en fonction de  $P_1$ ,  $V_m$ ,  $V_{\mathcal{R}}$ ,  $R$  et  $T_0$ .

5. Par conservation de la masse, en déduire  $P_1 = \frac{V_{\mathcal{R}} + V_M}{V_{\mathcal{R}} + V_m} P_0$ .

On remonte le piston en position haute,  $V_C = V_M$ .

6. Justifier que la pression dans le réservoir reste égale à  $P_1$  mais celle dans le cylindre devient égale à  $P_0$ .

On suppose qu'on a fait  $n$  aller retour de piston. La pression dans le réservoir est alors  $P_n$ .

7. Montrer que, après le  $n + 1$ ème aller-retour, la pression  $P_{n+1}$  est

$$P_{n+1} = \frac{V_{\mathcal{R}}}{V_{\mathcal{R}} + V_m} P_n + \frac{V_M}{V_{\mathcal{R}} + V_m} P_0$$

Au bout d'un très grand nombre d'aller-retour, la pression dans le réservoir est fixe est fixe, égale à  $P_{\infty}$ .

8. Montrer que  $P_{\infty} = \frac{V_M}{V_m} P_0$ .

9. Calculer  $P_1$  et  $P_{\infty}$  avec  $V_{\mathcal{R}} = 5\text{L}$ ,  $V_M = 25\text{L}$ ,  $V_m = 10\text{cm}^3$ ,  $P_0 = 1\text{bar}$ ,  $T_0 = 20^\circ\text{C}$  et  $R = 8,314\text{SI}$ .



# Compresseur isotherme

Lycée Louis Thuillier - Physique - PCSIB

1. Cf cours !!

2.  $10\text{mL}=10\text{cm}^3=10\times(10^{-2}\text{m})^3=10^{-6}\text{m}^3$  et  $20\text{cm}^2=20\times(10^{-2}\text{m})^2=20\times 10^{-4}\text{m}^2$ .

3. On utilise la loi des Gaz Parfaits pour chacun des gaz dans les deux récipients :

$$n_C = \frac{P_0 V_M}{RT_0} \quad \text{et} \quad n_{\mathcal{R}} = \frac{P_0 V_{\mathcal{R}}}{RT_0}$$

On abaisse le piston jusqu'en position basse  $V_C = V_m$ . La soupape  $S'$  est ouverte, les molécules de gaz dans le cylindre et le réservoir se mélangent. On note  $P_1$  la pression dans le réservoir et le cylindre.

4. On utilise la loi des Gaz Parfaits pour chacun des gaz dans les deux récipients mais désormais  $V_C = V_m$  et la pression est  $P_1$  :

$$n_C = \frac{P_1 V_m}{RT_0} \quad \text{et} \quad n_{\mathcal{R}} = \frac{P_1 V_{\mathcal{R}}}{RT_0}$$

5. Par conservation de la masse, on retrouve la même quantité de matière dans les deux états. Soit :

$$\frac{P_0 V_M}{RT_0} + \frac{P_0 V_{\mathcal{R}}}{RT_0} = \frac{P_1 V_m}{RT_0} + \frac{P_1 V_{\mathcal{R}}}{RT_0} \Rightarrow P_1 = \frac{V_{\mathcal{R}} + V_M}{V_{\mathcal{R}} + V_m} P_0$$

On remonte le piston en position haute,  $V_C = V_M$ .

6. Lorsqu'on remonte le piston, la soupape  $S'$  se ferme. La pression dans le réservoir reste fixée. Par contre la soupape  $S$  s'ouvre au moment de la remontée : la pression dans le cylindre redevient égale à la pression atmosphérique  $P_0$ .

7. On réalise le même raisonnement que précédemment :

▷ piston en haut :

$$n_C = \frac{P_0 V_M}{RT_0} \quad \text{et} \quad n_{\mathcal{R}} = \frac{P_n V_{\mathcal{R}}}{RT_0}$$

▷ piston en bas :

$$n_C = \frac{P_{n+1} V_m}{RT_0} \quad \text{et} \quad n_{\mathcal{R}} = \frac{P_{n+1} V_{\mathcal{R}}}{RT_0}$$

Par conservation de la matière :

$$\frac{P_0 V_M}{RT_0} + \frac{P_n V_{\mathcal{R}}}{RT_0} = \frac{P_{n+1} V_m}{RT_0} + \frac{P_{n+1} V_{\mathcal{R}}}{RT_0} \Rightarrow P_{n+1} = \frac{V_{\mathcal{R}}}{V_{\mathcal{R}} + V_m} P_n + \frac{V_M}{V_{\mathcal{R}} + V_m} P_0$$

8. Lorsque la pression ne varie plus on trouve avec la relation précédente :

$$P_{\infty} = \frac{V_{\mathcal{R}}}{V_{\mathcal{R}} + V_m} P_{\infty} + \frac{V_M}{V_{\mathcal{R}} + V_m} P_0 \Rightarrow P_{\infty} = \frac{V_M}{V_m} P_0$$

♡ **Rappel des données et ODG à connaître** ♡

- ▷ Condition normales de température et de pression (CNTP) :  $T = 0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$ ,  $P = 1\text{atm} = 1,013\text{bar} = 1013\text{hPa}$
- ▷ Masse volumique d'un liquide  $\sim 1\text{kg/L}$
- ▷ Masse volumique d'un gaz  $\sim 1\text{kg/m}^3$
- ▷ Constante des gaz parfaits :  $R = 8,3154\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

🚫🚫🚫 **Attention !** Il est *indispensable* avant de commencer à résoudre un exercice, de définir le système thermodynamique sur lequel vous aller travailler et appliquer des lois. Cette rigueur permet d'éviter de nombreux raccourcis qui amènent à des erreurs ! )

**Exercice 1 - Validité du modèle des gaz parfaits :**

Données :  $M(\text{N}_2) = 28,0134\text{g/mol}$ ,  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,015\text{g/mol}$

1. A une température de  $T = 273\text{K}$  sous 1 bar, les tables donnent une masse volumique de  $\rho = 1,2347\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  pour le diazote. Comparer  $\rho$  à celle obtenue à l'aide du modèle du gaz parfait.
2. A la limite de l'ébullition de l'eau ( $100^\circ\text{C}$  sous 1 bar), les tables donnent un volume massique de la vapeur de d'eau de  $v = 1,7\text{m}^3/\text{kg}$ . Comparer  $v$  à celle obtenue à l'aide du modèle du gaz parfait.

**Exercice 2 - Gonflage de pneu : loi des gaz parfaits :**

Dans cet exercice, l'air est assimilé à un gaz parfait.

1. Un pneu, de volume supposé constant, est gonflé à froid à la température  $\theta_1 = 20^\circ\text{C}$ , sous la pression  $P_1 = 2,1\text{bar}$ . Après avoir roulé un certain temps, le pneu affiche une pression  $P_2 = 2,3\text{bar}$ . Quelle est alors sa température ?
2. Une bouteille d'acier, munie d'un détendeur, contient dans un volume  $V_i = 60\text{L}$ , de l'air comprimé sous  $P_i = 15\text{bar}$ . En ouvrant le détendeur à la pression atmosphérique, quel volume d'air va-t-on extraire si on considère la température comme constante ?
3. Un pneu de volume  $V_1 = 50\text{L}$  est gonflé au moyen d'air comprimé contenu dans une bouteille de volume  $V_0 = 80\text{L}$  sous  $P_0 = 15\text{bar}$ . On considère que la pression initiale dans le pneu est nulle et que la pression finale est de  $P_1 = 2,6\text{bar}$ . A l'aide d'un bilan de quantité de matière, déterminer la pression  $P$  dans la bouteille à la fin du gonflage d'un pneu, puis le nombre de pneus que l'on peut gonfler, l'opération se passant à température constante.

$$R\text{éponses : } \theta_2 = 48^\circ\text{C}; V_f = V_i - V_i \left( \frac{P_f}{P_i} \right) = 13,4\text{L}; P = 840\text{L}; P_0 = \frac{V_0}{P_1 V_1} = 13,4\text{bar}; 7\text{ pneus}$$

**Exercice 3 - Enceinte à deux compartiments :**

On place dans les deux compartiments d'une enceinte la même quantité  $n$  de gaz parfaits monoatomiques identiques. Ces deux compartiments sont séparés par un piston mobile de section  $S = 200\text{cm}^2$ . Le piston est considéré comme une paroi adiabatique.

Initialement, les deux gaz ont même température  $T_0 = 300\text{K}$ , même volume  $V_0 = 10.0\text{L}$  et même pression  $P_0 = 10.0\text{bar}$ , et le piston est au centre de l'enceinte, à l'abscisse  $x = 0$ .

1. Faire un schéma de l'état initial.
2. Calculer la quantité de matière  $n$  de gaz dans chaque compartiment.
3. On élève la température du gaz du compartiment de droite jusqu'à  $T_F = 350\text{K}$ , tout en maintenant la température du compartiment de gauche à  $T_0$ . Calculer l'abscisse  $x$  du piston une fois le nouvel état d'équilibre atteint.

4. Calculer les variations d'énergie interne du gaz situé à gauche, à droite. Du système composé des deux compartiments.

**Exercice 4 - Gaz réel de Clausius :**

1. Donner l'équation d'état d'un gaz parfait. Quelles sont les deux hypothèses qui définissent, au niveau microscopique, un gaz parfait ?  
 L'argon est un gaz noble qui peut être modélisé, aux faibles pressions, par l'équation d'état molaire :

$$P(V_m - b) = RT$$

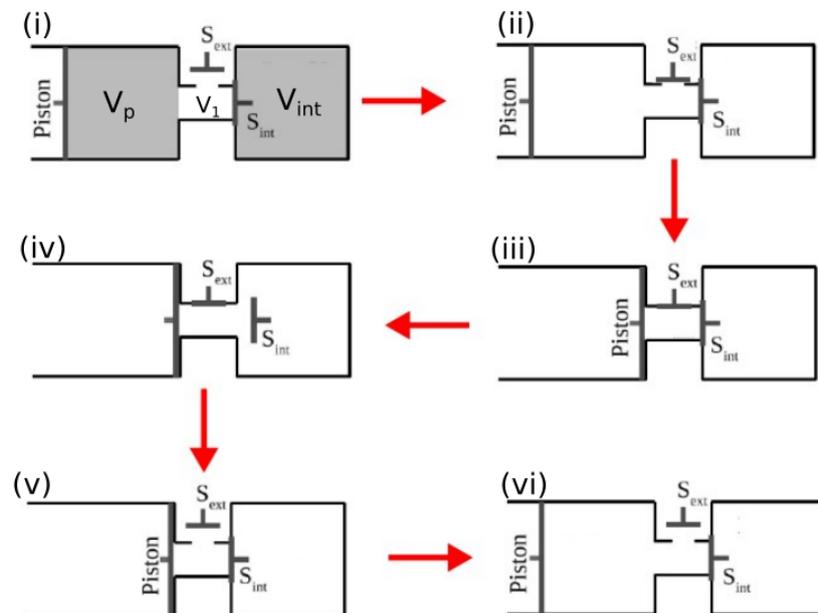
où  $R$  est la constante d'état des gaz parfait et  $b$  une constante positive caractéristique de ce gaz.

2. Écrire l'équation en introduisant le volume  $V$  du gaz et la quantité de matière de matière  $n$ .  
 3. Tracer l'allure de quelques courbes isothermes en coordonnées d'Amagat  $PV = f(P)$ . Si on obtient de telles isothermes expérimentalement, comment en déduire la valeur de  $b$  ?  
 4. Déterminer la limite du produit  $PV$  quand  $P$  tend vers 0 et commenter le résultat obtenu.

**Exercice 5 - Pompage dans une machine à café :**

Dans une machine à café expresso, on fait circuler l'eau chaude à travers la poudre de café en jouant sur une différence de pression. Sur la notice d'une machine à café ce trouve ce petit schéma explicatif du fonctionnement de la pompe à air qui permet de comprimer l'air ambiant qui servira ensuite à pousser l'eau chaude à travers les grains de café.

Toutes les parois sont diatherme, la température du gaz à l'intérieur de la machine comme fixe pour toute l'expérience  $T = T_0$ .



On appelle  $P_n$  la pression dans le compartiment de droite après le  $n$ ème coup de piston. Initialement la pression est de  $P_0$ .

On appelle  $V_{int}$  le volume du compartiment de droite,  $V_p$  le volume dans le compartiment de gauche (au niveau du piston) et  $V_1$  le volume du compartiment entre les deux.

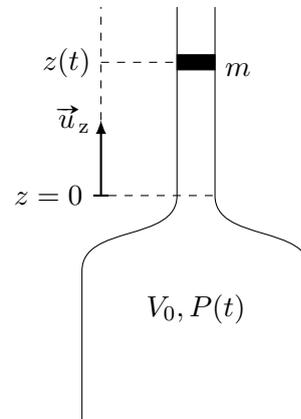
1. Etude d'un coup de piston. Initialement la pression dans le compartiment de droite est  $P_n$ .  
 (a) Donner le nombre de mole dans le compartiment  $V_{int}$  de droite.  
 (b) Donner la pression dans le compartiment  $V_p + V_1$  à l'étape (i). En déduire la quantité de matière.  
 (c) Exprimer la pression dans le compartiment  $V_1$  à l'étape (iii).  
 (d) Combien y-a-t-il de mole de gaz dans les compartiment  $V_1 + V_{int}$  à l'étape (iv).  
 (e) En déduire la pression  $P_{n+1}$  à la fin de l'étape (vi).  
 2. Exprimer le lien entre  $P_n$  et  $P_{n+1}$ .

3. En déduire la pression limite  $P_\infty$  que la pompe permet d'atteindre.

### Exercice 6 - Oscillations de Ruckhardt : GP et OH (\*) :

Prenons un grand récipient de volume  $V_0$  rempli d'air. À l'ouverture de ce récipient, on fixe un long et fin tuyau de section  $S$ . On prend ensuite une masse  $m$  de section juste inférieure à  $S$  telle la masse entre parfaitement dans le tuyau. On lâche cette masse dans le tuyau et on observe des oscillations de la masse.

L'étude est effectuée dans le référentiel terrestre supposé Galiléen. On notera  $\vec{u}_z$  le vecteur unitaire vertical tourné vers le haut et  $z(t)$  la position de la masse au temps  $t$ . Les notations sont détaillées sur le schéma ci-contre. On néglige toutes les forces de frottement (fluides ou solide). On note  $P_{\text{atm}} = 1013 \text{ hPa}$  la pression atmosphérique. On note  $P(t)$  la pression de l'air dans le récipient total en fonction du temps.



1. Réaliser un bilan des forces qui s'appliquent sur la masse  $m$ . En particulier, donner l'expression et le sens de la force de pression de l'air extérieur sur la masse puis l'expression et le sens de la force de pression de l'air intérieur sur la masse.
2. On suppose que la pression en l'instant  $t$  s'exprime par

$$P(t) = P_0 \left( 1 - \gamma \frac{z(t)S}{V_0} \right)$$

avec  $P_0$  une pression de référence. Quelle est l'unité de  $\gamma$  ?

3. Donner l'équation différentielle régissant le mouvement de la masse  $m$ .
4. Réécrire cette équation comme l'équation d'un oscillateur harmonique. Donner en particulier la pulsation d'oscillation en fonction des données du problème. Vérifier l'homogénéité des différentes grandeurs.

**Exercice 1 - Validité du modèle des gaz parfaits :**

1. Par définition  $\rho = m/V$ . Avec les gaz parfaits :

$$PV = nRT \Rightarrow PV = \frac{m}{M}RT \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}$$

🚫🚫🚫 **Attention !** aux unités, notamment  $M$  est en  $g$  et non  $kg$ !!!  
**AN**  $\rho = 1,233kg.m^{-2}$ .

2. Par définition  $v = V/m$ . Avec les gaz parfaits :

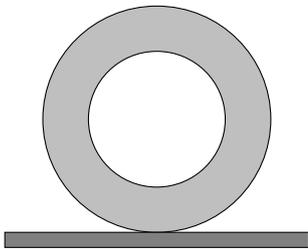
$$PV = nRT \Rightarrow PV = \frac{m}{M}RT \frac{V}{m} = \frac{RT}{PM}$$

**AN**  $v = 1,722m^3/kg$

**Exercice 2 - Gonflage de pneu : loi des gaz parfaits :**

1.

$\Sigma = \{\text{air dans le pneu}\}$



**état A**

$P_1 = 2,1\text{bar}$ $T_1 = 20^\circ\text{C}$ $V_1 = ?$ $n_1$
---

**état B**

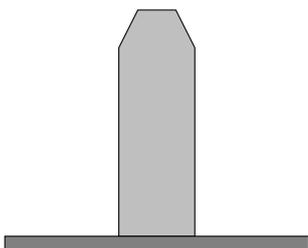
$P_f = 2,3\text{bar}$ $T_2 = ?$ $V_2 = V_1$ $n_1$
--

On utilise la grandeur constante de la loi des GP :  $\frac{nR}{V}$  donc  $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$ .

On a donc  $T_2 = \frac{P_2}{P_1}T_1 = 321K$ .

2.

$\Sigma = \{\text{air initialement dans la bouteille}\}$ , toujours en équilibre thermique avec l'air extérieur  $T = T_0$ .



**état A**

$P_1 = 15\text{bar}$ $T_1 = T_0$ $V_1 = 60L$ $n_1$
---

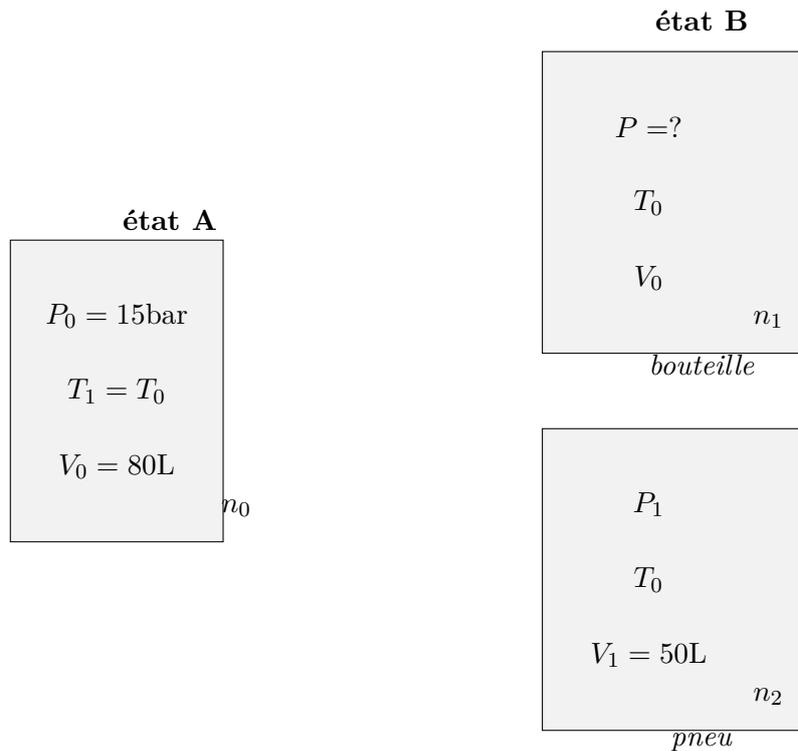
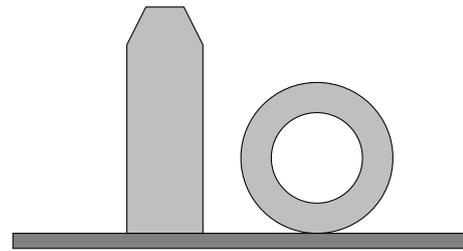
**état B**

$P_2 = P_0$ $T_2 = T_0$ $V_2 = ?$ $n_1$
--

On utilise la grandeur constante de la loi des GP :  $nRT$  donc  $P_1V_1 = P_2V_2$ . On a donc  $V_2 = \frac{P_1}{P_2}V_1 = 900L$ .

On extraie donc un volume  $V_2 - V_b$  (on retranche ce qui reste dans la bouteille, soit 840L

3.  $\Sigma = \{\text{air initialement dans la bouteille}\}$ , une partie finira dans le pneu dans le deuxième état



Par conservation de la matière :  $n_0 = n_1 + n_2$ .

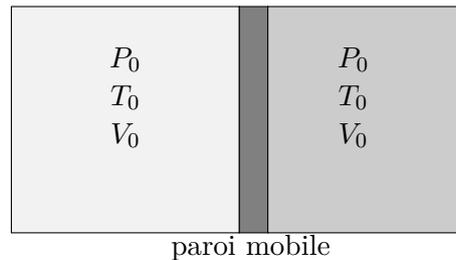
- ▷ loi des GP pour la bouteille dans l'état A :  $P_0V_0 = n_0RT_0$
- ▷ loi des GP pour la bouteille dans l'état B :  $PV_0 = n_1RT_0$
- ▷ loi des GP pour le pneu dans l'état B :  $P_1V_1 = n_2RT_0$

$$P_0V_0 = PV_0 + P_1V_1 \Rightarrow P = P_0 - \frac{V_1}{V_0}P_1$$

On peut continuer à gonfler des pneus si la pression dans la bouteille est supérieure à  $P_1$ . Notons  $P_n$  la pression dans la bouteille après  $n$  pneu :

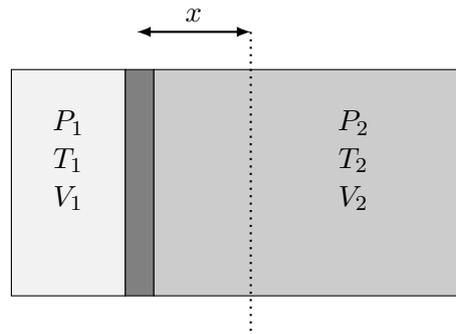
- ▷  $P = P_0 - \frac{V_1}{V_0}P_1$
- ▷  $P_2$  : on recommence et on trouve  $P_2 = P_0 - 2\frac{V_1}{V_0}P_1$
- ▷ ...
- ▷  $P_n = P_0 - n\frac{V_1}{V_0}P_1$

Donc  $P_0 - N\frac{V_1}{V_0}P_1 < P_1$  donc  $N < \frac{P_0 - P_1}{P_1} \frac{V_0}{V_1}$

**Exercice 3 - Enceinte à deux compartiments :**

2. On applique la loi des **GP** à un des deux compartiments :  $n_0 = P_0 V_0 / RT_0$ .

🔴🔴🔴 **Attention !** aux unités!  $V$  en  $m^3$  :  $1L=1dm^3=10^{-3}m^3$  et  $P$  en Pascal :  $1bar=10^5Pa$



On étudie chacun des deux gaz : on prend alors successivement comme système thermo le gaz dans le compartiment de gauche puis celui dans le compartiment de droite

▷  $\Sigma = \{\text{gaz dans le compartiment de gauche}\}$

*Equilibre thermique* :  $T_1 = T_0$ ??? (paroi adiabatique); *Equilibre mécanique*  $P_1 = P_2 = P_F$ ; *GP* :  $P_F V_1 = nRT_0$  avec  $V_1 = V_0 - xS$

▷

▷  $\Sigma = \{\text{gaz dans le compartiment de droite}\}$

*Equilibre thermique* :  $T_2 = T_F$ ??? (paroi adiabatique); *Equilibre mécanique*  $P_1 = P_2 = P_F$ ; *GP* :  $P_F V_2 = nRT_F$  avec  $V_2 = V_0 + xS$

On construit la grandeur constante entre les deux systèmes,  $nR/P_F$ , et donc :

$$\frac{V_1}{T_0} = \frac{V_2}{T_F} \Rightarrow V_0 T_F - T_F S x = V_0 T_0 + T_0 S x \Rightarrow x = \frac{(T_F - T_0) V_0}{(T_0 + T_F) S}$$

4. Pour chaque compartiment, on a un gaz parfait monoatomique :

▷ gauche  $\Delta U_g = C_V (T_0 - T_0) = 0$

▷ droite  $\Delta U_d = C_V (T_F - T_0) = \frac{3}{2} nR (T_F - T_0)$

▷ pour l'ensemble  $\Delta U = \Delta U_g + \Delta U_d = \frac{3}{2} nR (T_F - T_0)$

**Exercice 4 - Gaz réel de Clausius :**

1. Deux hypothèse : particule sans inter-actions et sans volume

🔴🔴🔴 **Attention !** au niveau macroscopique, c'est basse pression!

L'argon est un gaz noble qui peut être modélisé, aux faibles pressions, par l'équation d'état molaire :

$$P(V_m - b) = RT$$

où  $R$  est la constante d'état des gaz parfait et  $b$  une constante positive caractéristique de ce gaz.

2. Le lien  $V - V_m$  :  $V_m = V/n$ . On peut alors écrire :  $P(V - nb) = nRT$ .

3. On cherche à écrire la relation sous la forme  $Y = F[X]$  avec  $Y$  l'ordonnée et  $X$  l'abscisse. Dans un diagramme d'Amagat,  $Y = PV$  et  $X = V$ , soit :

$$PV = nbP + nRT = nb \frac{nRT}{V - nb} + nRT$$

Contrairement au gaz parfait, on n'obtient plus des droites horizontale mais des courbes en  $1/V$ .

4. On remarque que lorsque  $P \rightarrow 0$ , le produit  $PV$  tend vers  $nRT$  : c'est le comportement d'un Gaz Parfait. on retrouve l'hypothèse du modèle : à basse pression, les gaz se comportent comme des Gaz Parfaits.

**Exercice 5 - Pompage dans une machine à café :**

☛☛☛ **Attention !** La difficulté des exercices type "pompe" est de bien définir à chaque étape quel système étudier !

- 1.(a)  $\Sigma$ {air dans le compartiment de droite à l'étape (i) } :

$$P_n V_{int} = nRT_0 \Rightarrow n = P_n V_{int} / RT_0$$

- (b) L'air est pompé depuis l'atmosphère donc sa pression est initialement  $P_0$ .  
 $\Sigma$ {air dans les deux compartiments de gauche à l'étape (ii) } :

$$P_0(V_p + V_1) = n'RT_0 \Rightarrow n' = P_0(V_p + V_1) / RT_0$$

- (c)  $\Sigma$ {air dans le compartiment du milieu à l'étape (iii) } : c'est la même quantité de matière que précédemment mais dans un volume  $V_1$  :

$$P_1 V_1 = n'RT_0 = P_0(V_p + V_1) \text{ soit } P_1 = \frac{V_p + V_1}{V_1} P_0$$

- (d) A l'étape 4 on mélange les gaz issus des deux systèmes précédents : la quantité de matière totale est alors

$$n + n' = \frac{V_{int}}{RT_0} P_n + \frac{V_p + V_1}{RT_0} P_0$$

- (e) A la fin de l'étape  $vi$ , la pression dans le compartiment de droite est la même que celle du système composé de  $n$  et  $n'$  de l'étape  $iv$ .

$\Sigma =$  {air dans les compartiments  $V_1$  et  $V_{int}$  à l'étape (iv) } :

$$P_{n+1}(V_1 + V_{int}) = (n + n')RT_0 \text{ donc } P_{n+1} = \frac{V_{int}}{V_1 + V_{int}} P_n + \frac{V_p + V_1}{V_1 + V_{int}} P_0$$

2. On a trouvé un lien  $P_{n+1} = \alpha P_n + \beta$  avec  $\alpha = \frac{V_{int}}{V_1 + V_{int}}$  et  $\beta = \frac{V_p + V_1}{V_1 + V_{int}} P_0$

3. Lorsque la pression atteint une valeur stationnaire  $P_n = P_{n+1}$  égale à  $P_\infty$ . On cherche alors :

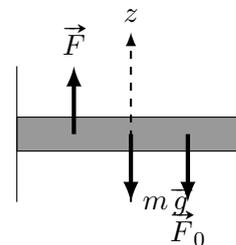
$$P_\infty = \alpha P_\infty + \beta \Rightarrow P_\infty = \frac{\beta}{1 - \alpha} = \frac{V_p + V_1}{V_1} P_0$$

Plus  $V_p$  est grand, plus la pression finale obtenue sera importante. On remarque également que le volume  $V_{int}$  dans lequel le gaz est stocké n'a pas d'influence sur la pression finale atteinte.

**Exercice 6 - Oscillations de Ruckhardt : GP et OH (\*) :**

1. **Bilan des  $\vec{F}$**

- ▷ force de pression extérieure :  $\vec{F}_0 = -P_0 S \vec{e}_z$
- ▷ force de pression intérieure :  $\vec{F} = +P(t) S \vec{e}_z$
- ▷ poids de la masse :  $m \vec{g} - mg \vec{e}_z$



2. Par analyse dimensionnelle  $\gamma \frac{z(t)S}{V_0}$  doit être sans dimension. Donc :  $[\gamma] = [V] / [z][S] = 1$ .

3. **PFD** à la masse  $m$  :  $m\ddot{z} = -mg + P(t)S - P_0S$ , on remplace  $P(t)$  :

$$m\ddot{z} = -\gamma \frac{S^2}{V_0} z(t) - mg$$

4. On trouve l'équation d'un OH :  $\ddot{z} + \gamma \frac{S^2}{mV_0} z(t) = -g$  avec  $\omega_0 = \sqrt{\gamma \frac{S^2}{mV_0}}$ .

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Transformation thermodynamique et premier principe</b>	<b>3</b>
1.1	Transformation thermodynamique . . . . .	3
1.2	Premier principe . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Échange d'énergie et transformations particulières</b>	<b>7</b>
2.1	Travail $W_{A \rightarrow B}^{\text{ext}}$ . . . . .	7
2.2	Transfert thermique $Q_{A \rightarrow B}$ . . . . .	8
2.3	Transformations particulières . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Méthode de calcul des travaux des forces de pression</b>	<b>11</b>
3.1	Transformation isochore . . . . .	11
3.2	Transformation monobare . . . . .	11
3.3	Transformation mécaniquement lente : diagramme de Clapeyron . . . . .	14
3.4	Transformation quasi-statique isotherme . . . . .	15
<b>4</b>	<b>Enthalpie et utilisation pratique</b>	<b>18</b>
4.1	Définition et reformulation du Premier Principe . . . . .	18
4.2	Capacité thermique à pression constante et coefficient adiabatique . . . . .	18
4.3	Expression de l'enthalpie. . . . .	19
4.4	Application à la calorimétrie (TP) . . . . .	21



## Savoirs ♡

- ▷ ♡ **Vocabulaire sur les transformation thermodynamique**
  - ▷ isotherme *versus* monotherme, conditions d'obtention de chacune
  - ▷ transformation isobare *versus* monobare
  - ▷ transformation quasi-statique (infiniment lente) et transformation mécaniquement lente
  - ▷ transformation adiabatique et conditions d'obtention
- ▷ ♡ **Premier Principe de la thermodynamique**
  - ▷ notion de travail mécanique  $W_{A \rightarrow B}$
  - ▷ notion de transfert thermique  $Q_{A \rightarrow B}$
  - ▷ formulation pour trouver  $Q_{A \rightarrow B}$
- ▷ ♡ Notion de barostat et de thermostat
- ▷ ♡ **Enthalpie**
  - ▷ définition et condition d'utilisation
  - ▷ variation de l'enthalpie à l'aide de  $C_P$
  - ▷ relation de Mayer entre  $C_P$  et  $C_V$
  - ▷ coefficient adiabatique  $\gamma$
  - ▷ expression de  $H$  et  $U$  pour un Gaz Parfait avec  $\gamma$
- ▷ ♡ Montage expérimental de la calorimétrie

## Savoir Faire

-  **Calculer le travail des forces de pressions dans les cas**
  - ▷ *isochore*
  - ▷ *monobare avec l'intégrale*
  - ▷ *mécaniquement lente avec un diagramme de Clapeyron*
  - ▷ *isotherme quasi-statique (isotherme réversible) avec l'intégrale*
-  **Utiliser le Premier Principe pour évaluer les transferts thermiques  $Q$  dans le cas d'une transformation diatherme**
-  **Utiliser le Premier Principe dans le cas d'une transformation adiabatique pour trouver le travail ou la variation d'énergie**

Dans le chapitre précédent nous avons développé les outils nécessaires à l'étude des systèmes thermodynamiques à l'équilibre :

▷ **les variables d'état :**

grandeurs macroscopiques uniformes qui décrivent l'état d'un système à l'équilibre

▷ **l'équilibre thermodynamique :**

constitué de deux sous équilibre, l'équilibre mécanique et l'équilibre thermique, les variables d'états sont fixes

▷ **l'énergie interne :**

l'énergie totale d'un système, généralement liée à la température.

Lorsque les variables d'états d'un système varie, un système thermodynamique peut transiter d'un état d'équilibre 1 à un état d'équilibre 2.

**Objectif du chapitre :**

étudier les échanges d'énergie lors de l'évolution d'un système thermodynamique entre deux états d'équilibres.

## 1 Transformation thermodynamique et premier principe

### 1.1 Transformation thermodynamique

► **Définition et notation**

**Définition. Transformation thermodynamique**

Une transformation thermodynamique est le passage d'un système thermodynamique d'un état d'équilibre  $A$ , appelé état initial, à un autre état d'équilibre  $B$ , appelé état final.

☹☹☹ **Attention !** Les deux états doivent être des états d'équilibres !

**Notation :**

Si on note  $A$  et  $B$  les états initial et final et  $X$  une grandeur thermodynamique (température, pression, volume, ...) alors :

$$\Delta_{AB}X = X_B - X_A$$

Notamment :  $\Delta_{AB}U = U_B - U_A$  et  $\Delta_{AB}T = T_B - T_A$ .

**Définition. Transformation infinitésimale**

Si les deux états d'équilibres  $A$  et  $B$  sont extrêmement proche, on parle de transformation infinitésimale.

► **Vocabulaire**

☹☹☹ **Attention !** A savoir absolument !!

**Définition.**

▷ **transformation isochore :**

le volume du système est constant tout au long de la transformation.

▷ **transformation isobare :**

la pression du système est constante tout au long de la transformation.

▷ **transformation monobare :**

la pression exercée par le milieu extérieur sur les parois mobiles du système garde une valeur constante tout au long de la transformation.

▷ **transformation isotherme :**

la température du système est constante tout au long de la transformation.

▷ **transformation monotherme :**

la température du milieu extérieure est constante tout au long de la transformation.

### ► Transformation quasi-statique et transformation mécaniquement réversible

#### Définition. Transformation quasi-statique

Une transformation au cours de laquelle le système passe par une infinité d'état d'équilibres intermédiaires est appelée transformation quasi-statique.

#### Propriété. Transformation et variables d'état

Lors d'une transformation  $A \rightarrow B$  :

- ▷ **quelconque** : les variables thermodynamique  $(T, P, V)$  ne sont pas définies ( $\sim$ n'existent pas).
- ▷ **quasi-statique** :
  1.  $T, P, V$  sont définis
  2. les équilibres thermiques et mécaniques sont vrais
  3. les équations d'états sont vérifiées

Tout système thermodynamique finit par atteindre une état d'équilibre avec le milieu extérieur via :

- ▷ l'équilibre des pressions : équilibre mécanique
- ▷ l'équilibre des températures : équilibre thermique

Ces deux processus prennent **du temps**.

#### Propriété. Transformation infiniment lente

Une transformation infiniment lente, pour laquelle les équilibres thermiques et mécaniques se font à chaque étape de la transformation, est considérée comme quasi-statique.

*Exemple 1* : J'enferme dans un thermos de l'air chaud. Lorsque je l'ouvre à pression ambiante :

- ▷ j'entends un "pschitt" : c'est l'équilibre des pressions qui se réalise
- ▷ l'air refroidi lentement jusqu'à être à la température extérieur : c'est l'équilibre thermique qui se réalise

### ► Equilibre thermique versus équilibre mécanique

L'équilibre mécanique est bien plus rapidement atteint que l'équilibre thermique.

Au cours d'une transformation thermodynamique, un système peut être à l'équilibre mécanique sans être à l'équilibre thermique

#### Définition. Transformation mécaniquement lente

Une transformation mécaniquement lente est une transformation suffisamment lente pour que l'équilibre mécanique soit vérifié à chaque étape mais pas l'équilibre thermique.

En l'absence de frottement, on parle de transformation mécaniquement réversible.

**Avec les mains** : transformation mécaniquement lente :

- ▷ équilibre mécanique : OK donc  $P$  existe et  $P = P_{ext}$
- ▷ équilibre thermique : pas OK donc  $T$  n'existe pas et la loi des Gaz parfaits non plus.

## 1.2 Premier principe

### ► Dans le cas d'un système macroscopiquement au repos

Lors d'une transformation thermodynamique, un système passe d'un état d'équilibre  $A$  à un état d'équilibre  $B$ . On suppose par la suite que le système est macroscopiquement au repos dans les deux états  $A$  et  $B$ .

#### Théorème. Premier principe de la thermodynamique

Pour un système fermé au cours d'une transformation  $A \rightarrow B$  :

$$\Delta_{AB}U = W_{A \rightarrow B}^{ext} + Q_{A \rightarrow B}$$

- ▷  $W_{A \rightarrow B}^{ext}$  est le travail des actions extérieurs
- ▷  $Q_{A \rightarrow B}$  est le transfert thermique algébrique reçu par le système de la part de l'extérieur au cours de la transformation

🔴🔴🔴 **Attention !** Il existe une différence fondamentale entre les termes à droite et à gauche de l'égalité du premier principe :

▷ **Terme de gauche :**

l'énergie interne est une variable d'état :  $U$  ne dépend que des états d'équilibre  $A$  et  $B$  (typiquement des températures  $T_A$  et  $T_B$ )

**Propriété. Variable d'état et transformation thermodynamique**

Pour le même état initial  $A$  et état final  $B$ ,  $\Delta_{AB}U$  est constant **quelque soit la transformation** qui mène de  $A$  à  $B$ .

▷ **Terme de droite :**  $W_{A \rightarrow B}^{\text{ext}}$  et  $Q_{A \rightarrow B}$  représentent des grandeurs échangées au cours de la transformation.

**Propriété. Grandeurs échangées et transformation thermodynamique**

Pour le même état initial  $A$  et état final  $B$ ,  $W_{A \rightarrow B}^{\text{ext}}$  et  $Q_{A \rightarrow B}$  dépendent de la transformation thermodynamique qui mène de  $A$  à  $B$ .

C'est le sens de la notation  $\Delta_{AB}U$  et  $W_{A \rightarrow B}$  et non  $\Delta_{A \rightarrow B}U$  et  $W_{AB}!!$

► **Analogie étages-ascenseur-escalier**

On veut monter du 2ème étage au 5ème étage. On dispose pour cela de deux façon de monter : via l'escalier ou via l'ascenseur. On peut imaginer différents chemins :

1. je monte tous les étages à pied
2. je monte deux étages à pied et le reste en ascenseur
3. je monte tous les étages en ascenseur
4. ...

Quelque soit le chemin qu'on choisit la variation d'étages est la même. Par contre le nombre d'étage monté par ascenseur et à pied varie.

$$\Delta_{25}\text{étage} = \text{ascenseur}_{2 \rightarrow 5} + \text{escalier}_{2 \rightarrow 5}$$

L'idée du Premier Principe est que l'énergie s'échange sous deux forme : le travail (actions mécaniques) et les transferts thermiques (transfert d'énergie au niveau microscopique). Ces deux échanges font varier la même grandeur : l'énergie interne.

Autrement dit pour réchauffer son café on peut le mettre au micro-onde (travail électrique) ou au dessus d'un feu (transfert thermique).

► **Reformulation du Premier Principe**

▷ Pour un système macroscopiquement en mouvement : il faut prendre en compte l'énergie mécanique :

$$\Delta_{AB}(U + E_c + E_p) = W_{A \rightarrow B}^{\text{ext}} + Q_{A \rightarrow B}$$

▷ Pour un système entouré de paroi adiabatique : il n'y a pas de transfert thermique possible :

$$\Delta_{AB}(U + E_c) = W_{A \rightarrow B}^{\text{ext}}$$

▷ Pour un système isolé : qui n'échange ni travail ni transfert thermique :

$$\Delta_{AB}U = W_{A \rightarrow B}^{\text{ext}} + Q_{A \rightarrow B} = 0$$

▷ **Forme pratique du Premier Principe**

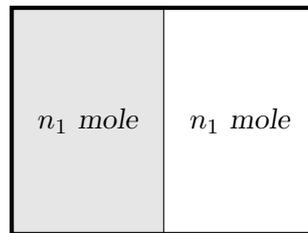
Il est souvent difficile d'estimer les transferts thermiques d'un système. Le Premier Principe sert alors à les estimer et il se réécrit comme :

$$Q_{A \rightarrow B} = W_{A \rightarrow B}^{\text{ext}} - \Delta_{AB}(U + E_c)$$

► **Exemple : mélange de deux phase fluide**

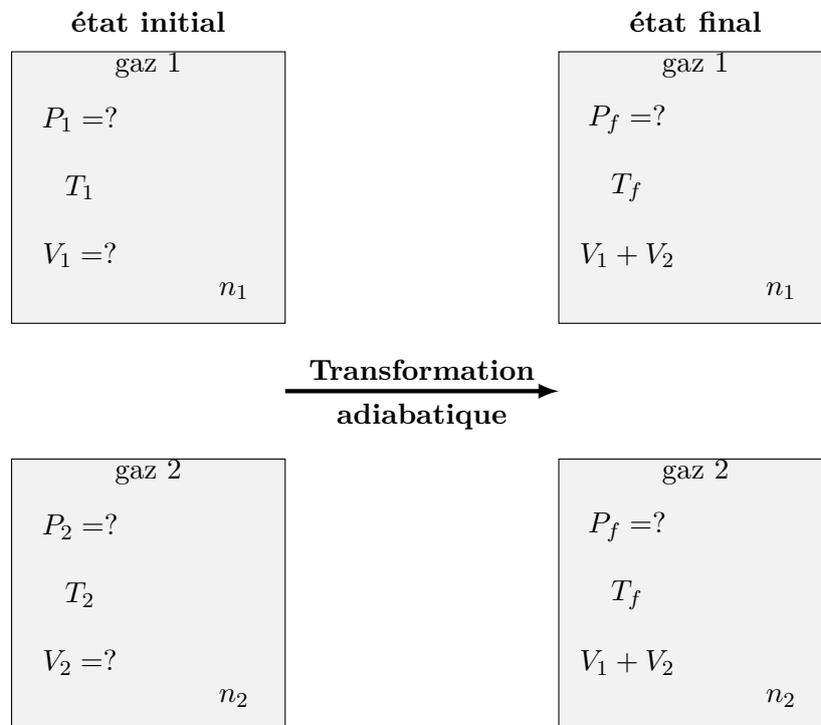
*Exemple 2* : Considérons deux gaz parfaits monoatomique situés dans deux enceintes initialement séparées par une paroi. On note  $n_1$  le nombre de mole de gaz 1, à la température  $T_1$ . Même notation pour le gaz 2. L'ensemble est situé dans une enceinte calorifugée, indéformable et immobile.

On enlève la paroi séparant les deux gaz. Exprimer la température finale du système en fonction de  $n_1, n_2, C_{m,1}$  et  $C_{m,2}$  les capacité thermiques molaires des deux gaz.



▷ **Définition du système et de la transformation**

$$\Sigma = \{ n_1 \text{mol de gaz 1 ET } n_2 \text{mol de gaz 2} \}$$



▷ **Calcul de la variation d'énergie**

▷ **extensivité** : l'énergie interne totale est la somme des deux énergie interne :  $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$

▷ Gaz 1 :  $\Delta U_1 = C_{V,1} (T_f - T_1) = n_1 C_{m,1} (T_f - T_1)$

▷ Gaz 2 :  $\Delta U_2 = C_{V,2} (T_f - T_2) = n_2 C_{m,2} (T_f - T_2)$

▷ **Travail des forces de pression**

Le volume du système ne varie pas au cours de la transformation, *i.e.* il n'y a pas de paroi mobile. Donc  $W = 0$ .

🔴🔴🔴 **Attention !** Cela est vrai parce que le système étudié est l'ensemble des deux gaz!! Chaque gaz reçoit un travail et un transfert thermique de la part de l'autre gaz.

🔴🔴🔴 **Attention !** Il faut prendre en compte les échange d'énergie avec l'**extérieur**!! Pas entre les différents constituant du système.

▷ **Application du premier Principe**, cas adiabatique :

$$\Delta U = 0 + 0 \Rightarrow n_1 C_{m,1} (T_f - T_1) + n_2 C_{m,2} (T_f - T_2) = 0 \Rightarrow T_f = \frac{n_1 C_{m,1} T_1 + n_2 C_{m,2} T_2}{n_1 C_{m,1} + n_2 C_{m,2}}$$

## 2 Échange d'énergie et transformations particulières

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié deux modèles (celui des Gaz Parfaits et celui des phases condensées idéales) pour lesquels la variation de l'énergie interne du système entre deux états  $A$  et  $B$  s'écrit simplement :

$$\Delta_{AB}U = C_V(T_B - T_A)$$

avec  $C_V$  la capacité thermique du système à volume constant. On peut la calculer via :

- ▷  $mc_V(T_B - T_A)$  avec  $c_V$  la capacité thermique massique et  $m$  la masse du système
- ▷  $nC_{V,m}(T_B - T_A)$  avec  $C_{V,m}$  la capacité thermique massique et  $n$  la quantité de matière

🔴🔴🔴 **Attention !** Toute la difficulté pratique du Premier Principe sera souvent d'estimer le travail des actions extérieures  $W_{A \rightarrow B}^{\text{ext}}$ .

### 2.1 Travail $W_{A \rightarrow B}^{\text{ext}}$

#### ► Rappel : le travail d'une force

La notion de travail en thermodynamique est la même qu'en mécanique du point. Le travail d'une force  $\vec{F}$  sur un chemin (transformation thermodynamique) est :

$$W_{A \rightarrow B} = \int_{A \rightarrow B} \delta W = \int_{A \rightarrow B} \vec{F} \cdot d\vec{l}$$

🔴🔴🔴 **Attention ! Sens de mesure !!** Il est très important en thermodynamique lorsqu'on fait des bilans d'échanges de bien préciser le sens de mesure.

Le travail ainsi calculer est le travail **algébriquement reçu** par le système. Il peut être :

- ▷ positif : le système reçoit de l'énergie sous forme d'actions mécaniques de la part du milieu extérieur
- ▷ négatif : le système fournit de l'énergie sous forme d'actions mécaniques au milieu l'extérieur

#### ► Travail des forces de pression

Dans de nombreux cas, le système est macroscopiquement au repos et donc la seule action mécanique provient de la variation du volume du système via le travail des forces de pressions extérieures.

#### Propriété. Travail des forces de pression extérieures

Le travail algébrique infinitésimal des forces de pressions extérieures reçu par un système est :

$$\delta W = -P_{\text{ext}}dV$$

- ▷  $P_{\text{ext}}$  est la pression extérieure qui s'applique au niveau de la paroi mobile du système
- ▷  $dV$  est la variation de volume qu'induit le mouvement de la paroi mobile où s'applique la pression  $P_{\text{ext}}$

Le travail totale est alors :

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{A \rightarrow B} P_{\text{ext}}dV$$

- ▷ 🔴🔴🔴 **Attention !** au signe "-" !!  
lorsqu'on comprime un gaz  $dV < 0$  et on fournit de l'énergie au gaz  $W_{A \rightarrow B} > 0$ .

- ▷ 🔴🔴🔴 **Attention ! C EST LA PRESSION EXTERIEURE**  $P_{\text{ext}}$  n'est pas la pression du système : c'est la pression du milieu extérieur !  
A noter qu'elle peut varier au cours de la transformation.

- ▷ 🔴🔴🔴 **Attention !**  $dV \neq V_B - V_A$   $dV$  est la variation infinitésimal du volume du système : ce n'est pas la variation de volume entre  $V_A$  et  $V_B$ .  
Notamment on peut avoir  $V_A = V_B$  et pour autant  $dV \neq 0$ .

► **Cas particulier : travail électrique****Rappel : énergie-puissance**

Soit un dipôle électrique recevant une puissance électrique  $\mathcal{P}$  (en Watt) constante. L'énergie fourni au système prend ici la forme d'un travail électrique reçu  $W_{A \rightarrow B}$  :

$$W_{A \rightarrow B} = \mathcal{P} \Delta t$$

avec  $\Delta t$  le temps de la transformation  $A \rightarrow B$ .

**Propriété. Travail électrique**

Soit un système thermodynamique comportant un dipôle électrique. Le travail algébrique reçu lors de la transformation thermodynamique  $A \rightarrow B$  est :

$$W_{A \rightarrow B} = \int_{A \rightarrow B} \mathcal{P}(t) dt = \mathcal{P} \Delta t \text{ si } \mathcal{P} \text{ est constante}$$

avec  $\mathcal{P} = u(t)i(t)$  en convention récepteur.

*Exemple 3* : On met une tasse de café froide,  $V = 300\text{mL}$ , 30s au micro-onde à 800W. En déduire la variation de température  $\Delta T$ .

On calcule le travail électrique fourni :  $W_{A \rightarrow B}^{elec} = \mathcal{P} \Delta t$ .

La variation d'énergie est  $\Delta_{AB}U = mc_{eau} \Delta T$ .

Par application du Premier Principe on a :

$$\Delta_{AB}U = W_{A \rightarrow B}^{elec} \text{ soit } \Delta T = \frac{\mathcal{P} \Delta t}{mc_{eau}}$$

**2.2 Transfert thermique  $Q_{A \rightarrow B}$** ► **Définition et vocabulaire****Définition. Transfert thermique**

Le transfert thermique  $Q_{A \rightarrow B}$ , aussi appelé chaleur, est un mode de transfert d'énergie qui n'est pas du travail. Il est défini algébriquement :

- ▷  $Q_{A \rightarrow B} > 0$  : le système reçoit de l'énergie par transfert thermique du milieu extérieur
  - ▷  $Q_{A \rightarrow B} < 0$  : le système fourni de l'énergie au milieu extérieur par transfert thermique
- $Q_{A \rightarrow B}$  a la dimension d'une énergie, il se mesure en Joule.

**Propriété. Durée des transferts thermiques**

Les transferts thermiques sont des mode de transfert d'énergie **lent**, comparé au travaux mécanique.

Nous avons vu dans le chapitre précédent l'impact des parois sur l'équilibre thermodynamique. La nature des parois d'un système impact les transferts thermiques.

**Propriété. Transfert thermique et parois**

Soit un système thermodynamique entouré de paroi.

- ▷ paroi diatherme : les transfert thermiques sont possible entre le système et l'extérieur  $Q_{A \rightarrow B} \neq 0$ .  
A l'équilibre thermodynamique,  $T = T_{\text{ext}}$
- ▷ paroi adiabatique (ou calorifugée) : les transfert thermiques sont impossible entre le système et l'extérieur  $Q_{A \rightarrow B} = 0$ .  
A l'équilibre thermodynamique,  $T$  ne dépend pas de la température extérieure.



⚠️⚠️⚠️ **Attention !** Ne pas confondre "température" et "transfert thermique" ! C'est pour cela qu'on n'évitera au maximum l'appellation "chaleur".

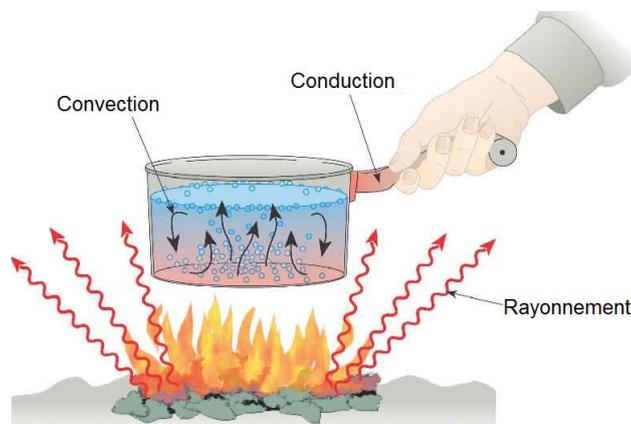
**Un système ne recevant aucun transfert thermique peut voir sa température varier, et inversement.**

## ADIABATIQUE ET ISOTHERME CE N'EST PAS LA MÊME CHOSE!!!!!!

### ► Différents types de transferts thermique

Le transfert de chaleur peut se réaliser suivant 3 modes de transferts :

- ▷ le **rayonnement** via une onde électromagnétique. C'est le seul type de transfert qui peut s'effectuer dans le vide. *Exemple : Le Soleil, la chaleur d'un feu, ...*
- ▷ la **conduction** est un échange d'énergie se réalisant de proche en proche au sein d'un système sans déplacement de matière. C'est le mode de transfert dominant dans les solides. *Exemple : lorsqu'une tige immobile métallique est chauffée à une extrémité, l'ensemble de la tige va chauffer par conduction.*
- ▷ la **convection** désigne les transferts thermiques associés à un déplacement de matière. C'est généralement le mode de transfert dominant dans les fluides. *Exemple : l'agitation de l'eau dans un casserole.*



### 2.3 Transformations particulières

Revenons sur les définitions introduites en début de chapitre et discutons les au regard des échanges d'énergie. C'est l'occasion d'introduire deux nouvelles notions : les thermostat et les barostat.

#### ► Thermostat : transformation monotherme et isotherme

##### Définition. Thermostat

Un thermostat est un milieu extérieur pouvant échanger une quantité arbitraire d'énergie par transfert thermique sans que sa température ne varie.

**Astuce pratique :** un thermostat  $\iff$  gros système à température constante, typiquement l'atmosphère terrestre.

##### Propriété. Transformation monotherme

le système doit être en contact en permanence avec un thermostat et la transformation est brutale/rapide. Le système thermodynamique n'est jamais à l'équilibre au cours de la transformation isotherme et sa température n'est pas définie.

**Propriété. Transformation isotherme**

le système doit être en contact en permanence avec une thermostat et la transformation est lente/quasi-statique.

Le système thermodynamique est à chaque étape de la transformation à l'équilibre thermique  $T = T_{\text{ext}}$ .

**► Barostat : transformation monobare et isobare**

On retrouve des similitudes entre barostat et thermostat, monotherme et monobare, isotherme et isobare.

**Définition. Barostat**

Un barostat est un milieu extérieur pouvant échanger une quantité arbitraire de volume à travers des parois mobiles sans que sa pression ne varie.

| *Exemple 4 : L'atmosphère terrestre est un barostat pour de nombreux système.*

**Propriété. Transformation monobare** est une transformation **rapide** durant laquelle le système est en contact permanent avec un barostat.

Le système n'est jamais à l'équilibre au cours de la transformation et sa pression n'est pas définie.

**Propriété. Transformation isobare** C'est une transformation **lente** durant laquelle le système est en contact permanent avec un barostat.

Le système thermodynamique est à chaque étape de la transformation à l'équilibre mécanique.

**► Transformation adiabatique****Propriété. Condition pour une transformation adiabatique**

Une transformation adiabatique ( $Q_{A \rightarrow B} = 0$ ) est une transformation s'obtient généralement dans deux cas :

- ▷ les parois du système sont calorifugées
- ▷ la transformation est rapide et les transferts thermiques n'ont pas le temps de se réaliser  $\Rightarrow$  transformation rapide.

### 3 Méthode de calcul des travaux des forces de pression

🔴🔴🔴 **Attention !** Les différents exemple que nous allons décrire constitue les cas que vous rencontrerez à chaque fois dans tous les exercices. Il convient de bien les comprendre !

**Règle fondamentale :** pour tout calcul de travail  $W$  on prend bien le temps

1. caractériser la transformation
2. écrire le travail infinitésimal  $\delta W$
3. calculer l'intégrale du travail total  $W$

🔴🔴🔴 **Attention !** On peut vite faire n'importe quoi !

Votre avantage c'est qu'il existe 4 transformations : il faut savoir pour chacun d'entre elle ses spécificités, ce qu'on peut faire, ce qu'on ne peut pas faire et surtout

**savoir calculer le travail des forces de pressions pour chacune des quatre transformations suivantes!!!**

#### 3.1 Transformation isochore

Pour une transformation isochore, il n'y a pas de variation de volume. Donc :

$$\delta W = -P_{\text{ext}}dV = 0$$

Le travail des forces de pression est nulle.

🔴🔴🔴 **Attention !**

- ▷ isochore si le volume ne varie **jamais** :  $dV = 0$
- ▷ si  $V_A = V_B$ , la transformation n'est pas forcément isochore : elle peut faire une boucle !

#### 3.2 Transformation monobare

Dans une transformation monobare, la pression imposée par le milieu extérieure est constante. Donc :

$$\delta W = -P_{\text{ext}}dV \text{ avec } P_{\text{ext}} \text{ constante}$$

Il est alors facile de calculer le travail des forces de pression :

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

*Exemple 5 :*

On considère un vérin verticale contenant un gaz parfait, fermé par un piston de surface  $S$ , de masse négligeable et coulissant sans frottement. Au dessus du piston se trouve l'atmosphère à pression constante  $P_0$ .

Dans le vérin se trouve  $n_0$  mole de gaz parfait initialement à l'équilibre thermodynamique. On dépose alors sur le piston une masse  $M$ . On distingue deux cas :

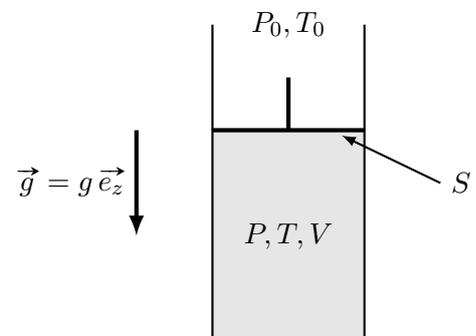
- ▷ **Cas 1** : les parois sont diathermes
- ▷ **Cas 2** : les parois sont calorifugées

1. Donner la pression  $P_1$ , la température  $T_1$  et le volume  $V_1$  du gaz initialement.

2. **Cas 1**

(a) Donner la température  $T_2$  et la pression finale  $P_2$  du système.

(b) Montrer que tout au long de la transformation, le système est au contact avec une barostat de pression  $P' = P_0 + Mg/S$ .



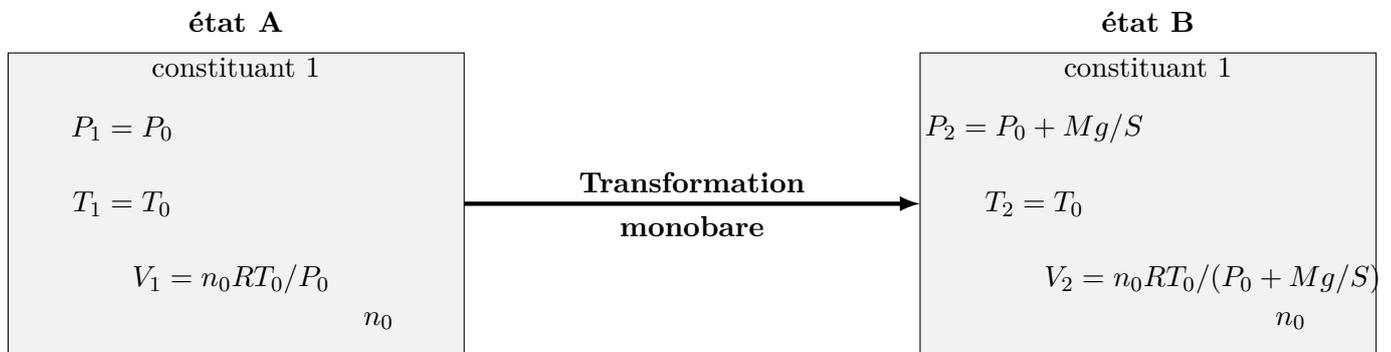
- (c) Exprimer le travail infinitésimal des forces de pression  $\delta W$ .  
En déduire le travail total  $W_{1\rightarrow 2}$  reçu par le système.
  - (d) A l'aide du premier principe, exprimer le transfert thermique  $Q_{1\rightarrow 2}$  reçu par le système au cours de la transformation.
- Cas 2** : on suppose que la température initiale est  $T_0$ .
- (a) Estimer le transfert thermique  $Q_{1\rightarrow 2}$  reçu par le système au cours de la transformation.
  - (b) Calculer le travail  $W_{1\rightarrow 2}$  reçu par le système.
  - (c) A l'aide du premier principe, en déduire la température finale du système  $T_2$ .

**CORRECTION**

On garde les bonnes habitudes de présentation !!

**CAS 1**

$\Sigma = \{\text{gaz à l'intérieur du piston}\}$



▷ **Étude des états initial et final**

**État initial**

- ▷ équilibre mécanique  $P_1 = P_0$
- ▷ équilibre thermique  $T_1 = T_0$
- ▷ loi des GP :  $V_1 = n_0RT_0/P_0$

**État final**

- ▷ équilibre mécanique  $P_1 = P_0 + Mg/S$
- ▷ équilibre thermique  $T_1 = T_0$
- ▷ loi des GP :  $V_1 = n_0RT_0/(P_0 + Mg/S)$

▷ **Caractériser la transformation**

La force exercée par l'extérieur est  $P_0S + Mg = S(P_0 + Mg/S)$ . Elle est équivalente à une force  $P_{ext}$  constante  $P_{ext} = P_0 + Mg/S$ . C'est donc une transformation monobare.

▷ **Travail infinitésimal**

$\delta W = -P_{ext}dV$  avec  $P_{ext} = P_0 + Mg/S$ . On a bien la forme :

$$\delta W = \underbrace{\dots\dots\dots}_{\text{constante}} \times \underbrace{\dots\dots\dots}_{V,1/V,\dots} dV$$

▷ **Calcul du travail**

$$W_{A\rightarrow B} = \int_{A\rightarrow B} \delta W = \int_{V_1}^{V_2} -(P_0 + Mg/S) dV = -(P_0 + Mg/S) \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$W_{A\rightarrow B} = -(P_0 + Mg/S) (V_2 - V_1)$$

Finalement

$$W_{A\rightarrow B} = -(P_0 + Mg/S) \left( \frac{nRT_0}{P_0 + Mg/S} - \frac{nRT_0}{P_0} \right) = - \left( 1 - \frac{P_0 + Mg/S}{P_0} \right) n_0RT_0$$

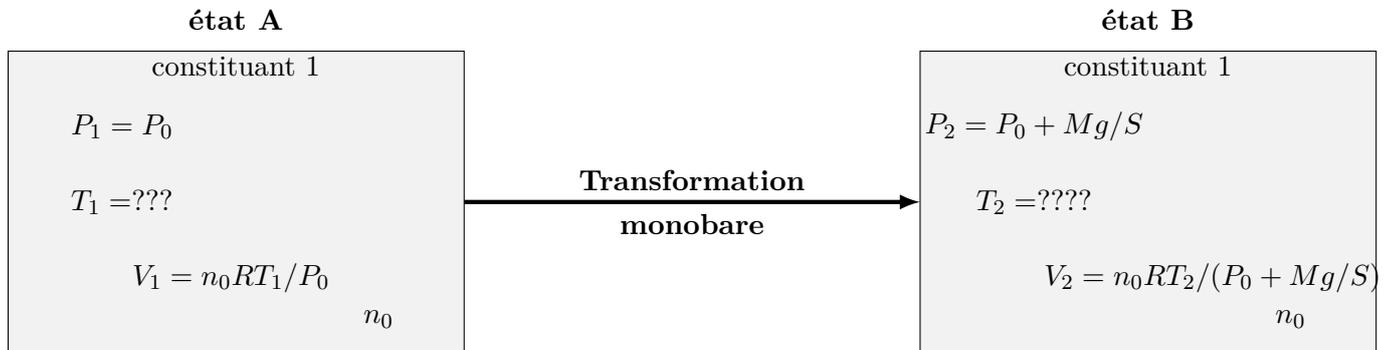
▷ **Premier Principe** sur  $A \rightarrow B$

On remarque que  $T_2 = T_1$  : la transformation est isotherme donc  $\Delta_{AB}U = 0$

$$0 = W_{A \rightarrow B} + Q_{A \rightarrow B} \Rightarrow Q = -W = \left(1 - \frac{P_0 + Mg/S}{P_0}\right) n_0 RT_0$$

**CAS 2**

$\Sigma = \{\text{gaz à l'intérieur du piston}\}$



▷ **Étude des états initial et final**

**État initial**

- ▷ équilibre mécanique  $P_1 = P_0$
- ▷ équilibre thermique : paroi calorifugé  $T_1 = ???$
- ▷ loi des GP :  $V_1 = n_0 RT_1 / P_0$

**État final**

- ▷ équilibre mécanique  $P_2 = P_0 + Mg/S$
- ▷ équilibre thermique : paroi calorifugé  $T_2 = ???$
- ▷ loi des GP :  $V_2 = n_0 RT_2 / (P_0 + Mg/S)$

▷ **Caractériser la transformation**

La force exercée par l'extérieur est  $P_0 S + Mg = S(P_0 + Mg/S)$ . Elle est équivalente à une force  $P_{ext}$  constante  $P_{ext} = P_0 + Mg/S$ . C'est donc une transformation monobare.

▷ **Travail infinitésimal**

$\delta W = -P_{ext} dV$  avec  $P_{ext} = P_0 + Mg/S$ . On a bien la forme :  $\delta W = \underbrace{\dots}_{\text{constante}} \times \underbrace{\dots}_{V,1/V,\dots} dV$

▷ **Calcul du travail**

$$W_{A \rightarrow B} = \int_{A \rightarrow B} \delta W = \int_{V_1}^{V_2} -(P_0 + Mg/S) dV = -(P_0 + Mg/S) \int_{V_1}^{V_2} dV = -(P_0 + Mg/S) (V_2 - V_1)$$

Finalement

$$W_{A \rightarrow B} = -(P_0 + Mg/S) \left( \frac{nRT_2}{P_0 + Mg/S} - \frac{nRT_1}{P_0} \right) = - \left( T_2 - \frac{P_0 + Mg/S}{P_0} T_1 \right) n_0 R$$

▷ **Premier Principe** sur  $A \rightarrow B$

Les parois sont calorifugées : la transformation est adiabatique donc  $Q_{A \rightarrow B} = 0$

🔴🔴🔴 **Attention !** et certainement pas isotherme  $T_2 \neq T_1$  !!!

$$\Delta_{AB}U = W_{A \rightarrow B} + 0 \Rightarrow n_0 C_{V,m} (T_2 - T_1) = - \left( T_2 - \frac{P_0 + Mg/S}{P_0} T_1 \right) n_0 R$$

$$T_2 = \frac{C_{V,m} + \frac{P_0 + Mg/S}{P_0} R}{C_{V,m} + R} T_1$$

### 3.3 Transformation mécaniquement lente : diagramme de Clapeyron

#### ► Calcul du travail à l'aide du diagramme de Clapeyron

Lors d'une transformation mécaniquement lente, l'équilibre mécanique est vérifié tout au long de la transformation.

☹☹☹ **Attention !** La pression  $P_{ext}$  *a priori* varie!

La pression intérieure est définie et est égale à la pression extérieure  $P = P_{ext}$ . Par conséquent le travail infinitésimal des forces de pression s'exprime comme

$$\delta W = -P_{ext}dV = -PdV$$

☹☹☹ **Attention !** Ce n'est vrai que parce que le système est constamment à l'équilibre mécanique avec le milieu extérieur.

**Travail total :**

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{A \rightarrow B} P_{ext}dV = - \int_{A \rightarrow B} PdV$$

**Problème :** la pression intérieure varie et on ne connaît *a priori* pas l'expression de  $P$ .

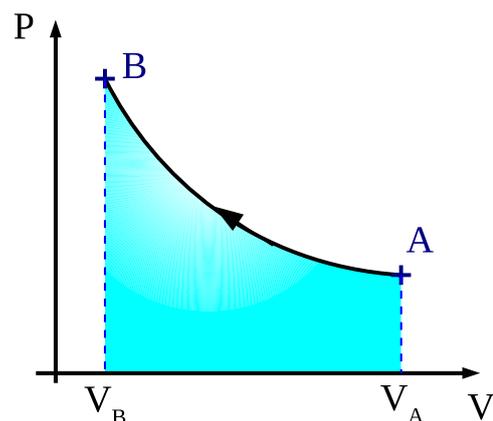
☹☹☹ **Attention !** Pas de loi des Gaz Parfaits car il n'y a pas équilibre thermique!!!!  $P$  existe,  $V$  existe mais pas  $T$ !!!

On représente chaque étape de la transformation sur un diagramme de Clapeyron ( $P, V$ ). La transformation thermodynamique est représentée par une courbe entre l'état initial A et final B.

Le travail reçu par le système est

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} P(V)dV = \pm \text{Aire}$$

- ▷  $+\text{Aire}$  si les volumes décroissent
- ▷  $-\text{Aire}$  si les volumes croissent



☹☹☹ **Attention !** On pensera à vérifier le signe!!

- ▷ le volume augmente, donc le gaz pousse les parois : il fournit du travail au milieu extérieur  $\Rightarrow W_{A \rightarrow B} < 0$
- ▷ le volume diminue, donc le gaz est comprimé : il reçoit du travail au milieu extérieur  $\Rightarrow W_{A \rightarrow B} > 0$

#### **Propriété. Travail reçu et diagramme de Clapeyron**

Le travail reçu par le système est donné par l'aire sous la courbe d'équation  $P = P(V)$  dans un diagramme de Clapeyron

- ▷ déplacement suivant les volumes croissant :  $W_{A \rightarrow B} = -\mathcal{A}$
- ▷ déplacement suivant les volumes décroissant :  $W_{A \rightarrow B} = +\mathcal{A}$

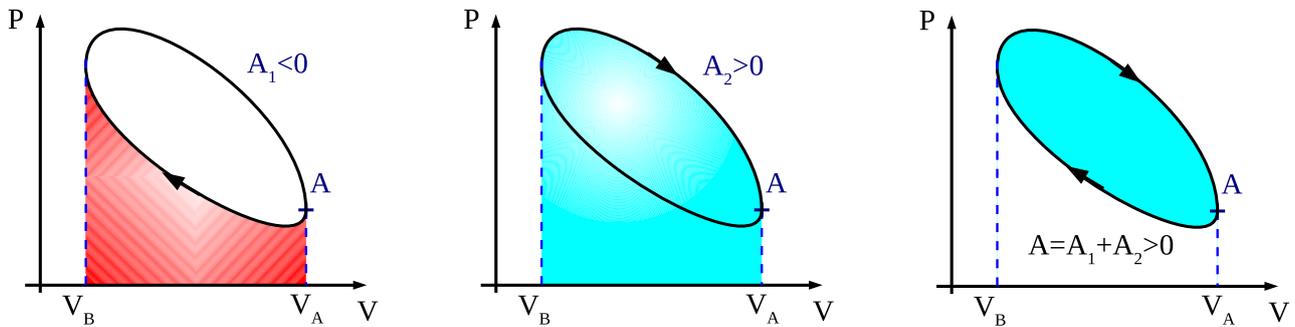
#### ► Cas d'une transformation cyclique :

Lors d'un cycle, l'état initial et l'état final sont les mêmes. Néanmoins le système a transité par différents états d'équilibres décrivant, dans le diagramme de Clapeyron, un boucle.

#### **Propriété. Travail reçu lors d'un cycle**

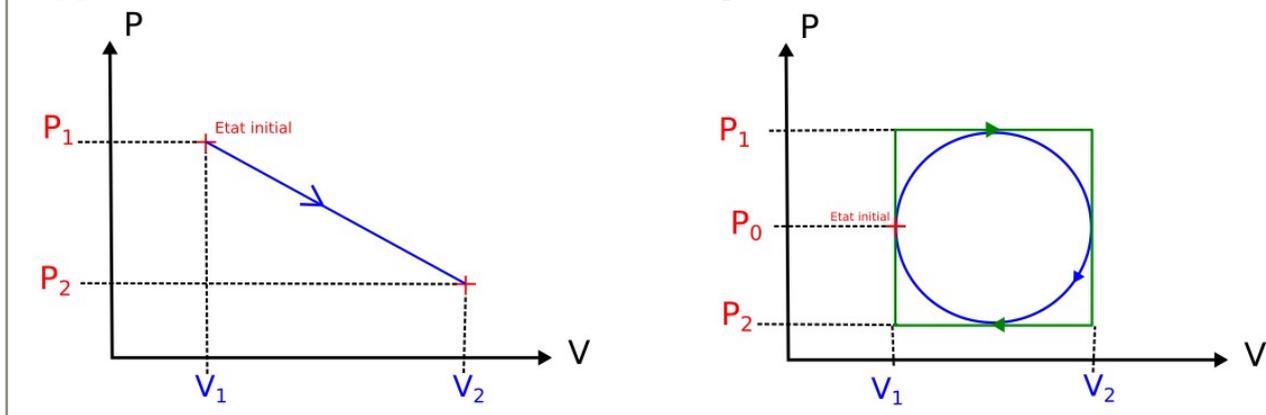
Le travail reçu par un système thermodynamique lors d'un cycle est donné par l'aire à l'intérieur de la courbe décrite dans le diagramme de Clapeyron :

- ▷ cycle décrit dans le sens direct :  $\mathcal{A} < 0$  donc  $W = -\mathcal{A} > 0$
- ▷ cycle décrit dans le sens horaire :  $\mathcal{A} > 0$  donc  $W = -\mathcal{A} < 0$



**Fig. 1** – A gauche, travail algébriquement reçu sur la partie basse de la transformation ( $\mathcal{A}_1 < 0$ ). Au centre, travail algébriquement reçu sur la partie haute de la transformation ( $\mathcal{A}_2 < 0$ ). A droite, travail algébriquement reçu sur le cycle complet ( $\mathcal{A} > 0$ )

*Application 1 : Calculer le travail  $W$  des forces de pression dans différents cas suivants :*



### 3.4 Transformation quasi-statique isotherme

On étudie ici une transformation **quasi-statique isotherme**, aussi appelée **isotherme réversible** :

1. **quasi-statique** : le système est à l'équilibre thermodynamique à tout instant cela veut dire :
  - ▷ on peut définir  $V$ ,  $T$  et  $P$  et ils sont reliés par les équations d'états
  - ▷ équilibre thermique :  $T = T_{\text{ext}}$
  - ▷ équilibre mécanique :  $P = P_{\text{ext}}$
2. **isotherme** : la température du système  $T$  est constante et égale à  $T_0$

🔴🔴🔴 **Attention !** dans le cas précédent, l'équilibre mécanique était vérifiée  $P = P_{\text{ext}}$  **MAIS** pas l'équilibre thermique. Notamment  $T$  n'était pas constante !

**Travail infinitésimal des forces de pression :**

$$\delta W = -P_{\text{ext}}dV$$

Comme le système est à l'équilibre mécanique  $P_{\text{ext}} = P$  tout au long de la transformation. Donc :  $\delta W = -PdV$ .

Le travail total est donc :

$$W = \int_{V_i}^{V_f} -PdV$$

🔴🔴🔴 **Attention !**  $P$  et  $P_{\text{ext}}$  sont égales **MAIS** les deux varient au cours de la transformation!! On ne peut pas sortir  $P$  de l'intégrale.

De plus, le système étant à l'équilibre thermodynamique, la loi des Gaz Parfaits est vérifié donc

$$\text{tout au long de la trnsformation } PV = nRT \text{ soit } P = \frac{nRT}{V}$$

$$W = \int_{V_i}^{V_f} -\frac{nRT}{V} dV$$

La transformation est **isotherme** donc  $T = T_0$  :

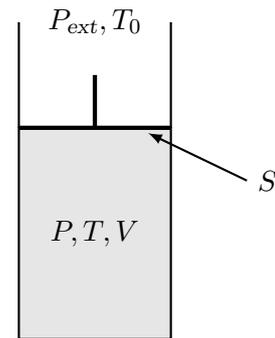
$$W = \int_{V_i}^{V_f} -nRT_0 \frac{dV}{V}$$

On peut sortir le terme de gauche de l'intégrale car il est constant.

$$W = -nRT_0 \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT_0 \ln \frac{V_f}{V_i}$$

**Exemple 6 :**

On considère l'exemple précédent mais désormais on fait varier **très lentement** la pression extérieure de  $P_0$  à  $P_0 + Mg/S$ . Les parois du système sont diatherme et l'air extérieur est à la température  $T_0$ . On considère l'atmosphère terrestre comme un thermostat et un barostat.



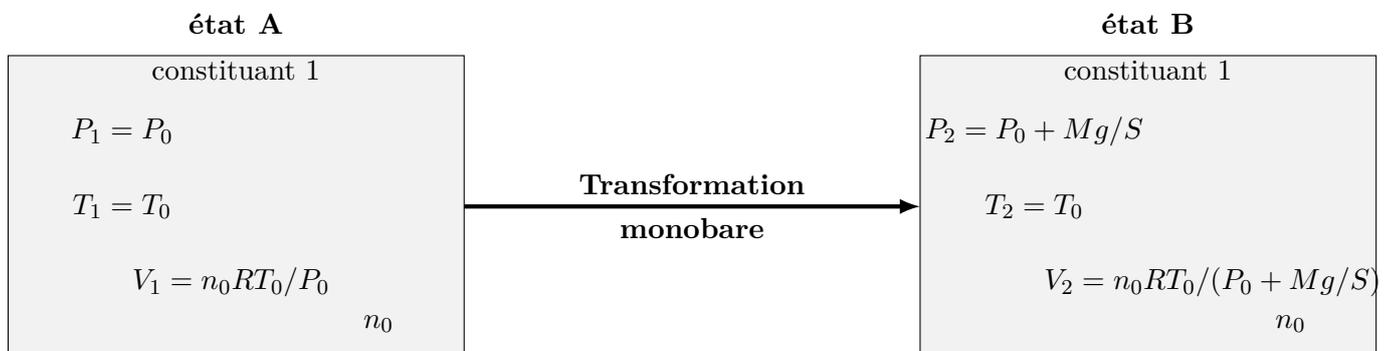
1. Donner les valeurs de  $T$ ,  $P$  et  $V$  de l'air contenu dans le vérin à l'état final.
2. Calculer le travail des forces de pression lors de la compression.
3. En déduire l'énergie échangée par transfert thermique.
4. Que se passerait-il si les parois étaient adiabatiques ?

**CORRECTION**

On garde les bonnes habitudes de présentation !!

**CAS 1**

$\Sigma = \{\text{gaz à l'intérieur du piston}\}$



▷ **Étude des états initial et final**

**État initial**

- ▷ équilibre mécanique  $P_1 = P_0$
- ▷ équilibre thermique  $T_1 = T_0$
- ▷ loi des GP :  $V_1 = n_0RT_0/P_0$

**État final**

- ▷ équilibre mécanique  $P_1 = P_0 + Mg/S$
- ▷ équilibre thermique  $T_1 = T_0$
- ▷ loi des GP :  $V_1 = n_0RT_0/(P_0 + Mg/S)$

▷ **Caractériser la transformation**

Transformation très lente  $\Rightarrow$  tout au long de la transformation l'équilibre thermodynamique est vérifié.

Donc :

- ▷ équilibre mécanique  $P_{ext} = P$
- ▷ équilibre thermique  $T = T_0$
- ▷ loi des GP  $PV = nRT_0$

▷ **Travail infinitésimal**

$\delta W = -P_{ext}dV$  avec  $P_{ext} = P$  (équilibre méca) et  $P = nRT_0/V$  (loi des GP).

Finalement  $\delta W = -nRT_0 \times \frac{dV}{V}$  : on a bien la forme :  $\delta W = \underbrace{\dots}_{\text{constante}} \times \underbrace{\dots}_{V,1/V,\dots} dV$

▷ **Calcul du travail**

$$W_{A \rightarrow B} = \int_{A \rightarrow B} \delta W = \int_{V_1}^{V_2} -n_0RT_0 \frac{dV}{V} = -n_0RT_0 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -n_0RT_0 \ln \frac{V_2}{V_1} =$$

Finalement  $W_{A \rightarrow B} = -n_0RT_0 \ln \frac{P_0}{P_0 + Mg/S}$

▷ **Premier Principe** sur  $A \rightarrow B$ 

On remarque que  $T_2 = T_1$  : la transformation est isotherme donc  $\Delta_{AB}U = 0$

$$0 = W_{A \rightarrow B} + Q_{A \rightarrow B} \Rightarrow Q = -W = n_0RT_0 \ln \frac{P_0}{P_0 + Mg/S}$$

## 4 Enthalpie et utilisation pratique

On se place dans toute cette partie dans le cas d'une transformation isobare

Dans les faits c'est monobare mais passons sur la subtilité ...

### 4.1 Définition et reformulation du Premier Principe

#### ► Idée de l'enthalpie

Le Premier Principe pour une transformation  $A \rightarrow B$  s'écrit  $\Delta_{A \rightarrow B} U = W_{A \rightarrow B} + Q_{A \rightarrow B}$  et **sert généralement à trouver  $Q_{A \rightarrow B}$  !**

Lors d'une transformation isobare (fonctionne aussi pour mono-barre)  $P = P_0$ , on a trouvé :

$$W_{A \rightarrow B} = -P_0(V_B - V_A) = -nR(T_B - T_A) \text{ avec les GP}$$

Le premier principe s'écrit alors :

$$Q_{A \rightarrow B} = C_V(T_B - T_A) + nR(T_B - T_A) = (C_V + nR)(T_B - T_A)$$

On remarque que le terme de droite ressemble fort à une variation "d'énergie" où  $C_V \rightarrow C_V + nR$ . Finalement :

$$Q_{A \rightarrow B} = \Delta \dots \dots \dots \text{ avec } \Delta \dots \dots \dots = (C_V + nR) \Delta T$$

Cette "énergie" ..... on va appeler ça l'enthalpie !

#### ► Définition et premier principe

##### Définition. Fonction enthalpie

L'enthalpie est une variable d'état extensive, notée  $H$ , définie par :

$$H = U + PV$$

Elle s'exprime en Joule.

L'intérêt de la fonction enthalpie est qu'elle facilite l'écriture du Premier Principe pour certaines transformations.

##### Théorème. Premier Principe en terme d'enthalpie

Soit un système subissant une transformation  $A \rightarrow B$  **isobare**. Le Premier Principe de la thermodynamique peut s'écrire en terme d'enthalpie :

$$\Delta_{AB} H = W'_{A \rightarrow B} + Q_{A \rightarrow B}$$

avec  $W'_{A \rightarrow B}$  les actions mécaniques autres que celle de pression et  $Q_{A \rightarrow B}$  les transferts thermiques.

**Travail utile :**  $W'_{A \rightarrow B}$  représentent généralement de l'énergie fournie sous forme électrique, ... Souvent  $W'_{A \rightarrow B} = 0$

#### Astuce pratique :

transformation isobare  $\Rightarrow$  **ENTHALPIE!!!** (*pas besoin alors de calculer  $W$  pression*)

### 4.2 Capacité thermique à pression constante et coefficient adiabatique

L'enthalpie fonctionne comme l'énergie interne :

▷ énergie interne  $U$  et capacité thermique à volume constant  $\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$

▷ enthalpie  $H$  et capacité thermique à pression constant  $\Delta H = C_P(T_2 - T_1)$

Toutes les définitions du chapitres précédents sont valables en transformant  $U \rightarrow H$  et  $C_V \rightarrow C_P$ .

► **Coefficient adiabatique**

**Définition. Coefficient adiabatique**

On définit le coefficient adiabatique d'un fluide  $\gamma$  d'un par la relation

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \tag{4.1}$$

C'est une grandeur sans dimension ni unité.

**Astuce pratique :**  $\gamma$  permet de retrouver  $C_P$  étant donné  $C_V$  :  $C_P = \gamma C_V$ .

**4.3 Expression de l'enthalpie**

► **Phase condensée idéale (liquide ou solide)**

Pour une phase condensée idéale  $U$  et  $H$  sont similaires. Les capacités  $C_P$  et  $C_V$  sont identiques, on parlera alors de  $C$ , la capacité thermique (tout court).

**Propriété. Variation d'enthalpie/énergie interne pour une phase condensée idéale**

Pour les phases condensées idéale, on définit LA capacité thermique  $C$ .

Dans ce cas, on a

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

**Valeur à connaître :** Pour l'eau liquide, la capacité thermique massique vaut

$$c_{\text{eau liquide}} = 4180\text{J/K/kg}$$

*Exemple 7 :* On jette un galet de masse  $m = 100\text{g}$  et de capacité thermique massique  $c = 800\text{J/K/kg}$ , initialement à la température  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  dans un lac,  $T_{\text{lac}} = 10^\circ\text{C}$ . Estimer la température finale du galet ainsi que le transfert thermique cédé par le lac au galet.

$\Sigma = \{ \text{galet} \}$ , par équilibre thermique la température finale du galet est celle du lac  $T_{\text{lac}}$ .



**Variation d'enthalpie :**  $\Delta_{AB}H = mc(T_{\text{lac}} - T_0)$

**Premier Principe :**  $\Delta_{AB}H = Q_{A \rightarrow B}$  donc  $Q_{A \rightarrow B} = mc(T_{\text{lac}} - T_0)$ .

\*\*\* **Attention !** C'est le transfert thermique **reçu par le galet**. C'est donc bien ce qu'on cherche. On remarque que  $Q < 0$  : de l'énergie (positive) est transmise du galet vers le lac.

► **Gaz parfait**

**Démonstration** (assez inutile)

Considérons  $n$  moles de gaz parfait, son énergie interne est donnée par la loi de Joule :

$$dU = C_V dT \Rightarrow U(T) = C_V T + \underbrace{U_0}_{=0}$$

avec  $C_V$  la capacité calorifique à volume constant.

En utilisant la loi des gaz parfaits, il vient

$$H = U + PV = C_V T + nRT = \underbrace{(C_V + nR)}_{= \frac{3}{2}nR + nR} T = \frac{5}{2}nRT$$

**Propriété. Enthalpie d'un gaz parfait et relation de Mayer**

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de sa température  $T$ . On définit la **relation de Mayer** :

$$C_P = C_V + nR$$

**► Instant médecine ...****Théorème.  $\Delta U$  ou  $\Delta H = \dots\dots\dots ?$** 

- ▷ **variation de  $U$**  :  $\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$   
avec  $C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} = \frac{3}{2}nR$  (si mono-atomique) =  $\frac{5}{2}nR$  (si di-atomique)
- ▷ **ISOBARE  $\Rightarrow$  variation de  $H$**  :  $\Delta H = C_P(T_2 - T_1)$   
avec  $C_V = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} = \frac{5}{2}nR$  (si mono-atomique) =  $\frac{7}{2}nR$  (si di-atomique)

**Méthode en DS. Appliquer le Premier Principe**

- ▷ Définir le système  $\Sigma = \{\dots\}$  et représenter la transformation (préciser les variables thermodynamique  $T, P, V$ )
- ▷ Préciser la nature de la transformation (monobare, isobare, adiabatique, isochore, isotherme, ...)
- ▷ En déduire la fonction énergie à utiliser

**Transfo quelconque  $\Rightarrow U$** 

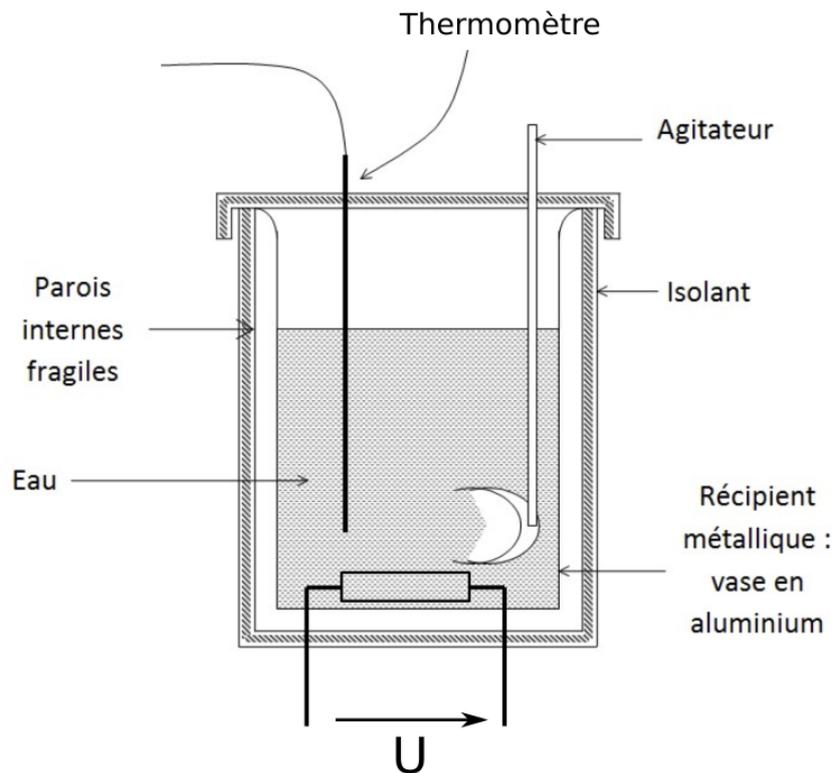
$$\underbrace{\Delta_{AB}U}_{C_V(T_B - T_A)} = \underbrace{W_{A \rightarrow B}}_{\text{pression} + \text{élec} + \dots} + \underbrace{Q_{A \rightarrow B}}_{\text{adiabatique} = 0, \text{ sinon à trouver}}$$

**Transfo isobare  $\Rightarrow H$** 

$$\underbrace{\Delta_{AB}H}_{C_P(T_B - T_A)} = \underbrace{W'_{A \rightarrow B}}_{\text{pression} + \text{élec} + \dots} + \underbrace{Q_{A \rightarrow B}}_{\text{adiabatique} = 0, \text{ sinon à trouver}}$$

#### 4.4 Application à la calorimétrie (TP)

*A travailler pour le TP calorimétrie*



La calorimétrie est la partie de la thermodynamique qui a pour objet la mesure des capacité thermique. On utilise pour cela un calorimètre : un calorimètre est un récipient calorifugé contenant généralement de l'eau, un thermomètre et un agitateur pour homogénéiser le mélange. On ajoute parfois une résistance chauffante pour apporter du travail électrique au système.

L'ensemble des accessoires d'un calorimètre (paroi, agitateur, résistance) possède une capacité thermique  $C$ .

##### **Définition. Valeur en eau**

La valeur en eau d'un système, notée  $\mu$ , est la masse  $\mu$  d'eau qui aurait une capacité thermique équivalente :

$$C = \mu c_{\text{eau}}$$

##### *Exemple 8 :*

*On remplit le calorimètre avec  $m = 200\text{g}$  d'eau. On alimente la résistance  $R = 2\Omega$  avec une tension  $U = 30\text{V}$  pendant  $\Delta t = 90\text{s}$ . On mesure une hausse de la température  $\Delta_{AB}T = 30$  degrés.*

1. Définir le système thermodynamique de telle sorte que les seules apports d'énergie depuis l'extérieur soit le travail électrique reçu.
2. Qualifier la transformation. Quelle fonction d'état allons nous utiliser ?
3. En déduire la valeur en eau  $\mu$  du calorimètre.

*L'intérêt d'un calorimètre est de mesurer la capacité thermique de matériaux. On utilise le calorimètre précédent, toujours avec une masse  $m = 200\text{g}$  d'eau à la température initiale  $T_0 = 25,0^\circ\text{C}$ . On y plonge un morceau de cuivre de masse  $m_{Cu} = 300\text{g}$  préalablement échauffé à la température  $T_{Cu} = 100^\circ\text{C}$ . Après mélange, on mesure une température stabilisée de  $T_f = 35,0^\circ\text{C}$ .*

4. Calculer la capacité thermique massique du cuivre.

*Il n'y a pas de formules, il n'y a que des méthodes.*



# Transformations et calculs de travaux

Lycée Louis Thuillier - Physique-Chimie - PCSIB

Un compresseur est une machine qui, à l'aide d'un travail mécanique fourni par un moteur, peut faire varier le volume d'un gaz de  $V_{max} = 1\text{L}$  à  $V_{min} = 0,1\text{L}$ . Le gaz comprimé est assimilé à un gaz parfait de masse molaire  $M = 29\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et de coefficient de compression adiabatique  $\gamma = 1,4$ .

L'air placé dans le piston initialement est aspiré depuis l'atmosphère, sa pression et sa température initiales sont  $P_0 = 1\text{bar}$  et  $T_0 = 290\text{K}$ . On donne  $R = 8,314\text{J/K}\cdot\text{mol}$ .

1. Estimer la quantité de matière  $n$  de gaz comprimé ainsi que sa masse. Faire les applications numériques.
2. Exprimer  $C_V$  et  $C_P$  du gaz comprimé en fonction de  $n$ ,  $R$  et  $\gamma$ . Faire les applications numériques.

## Différentes façons de réduire le volume du gaz.

### 3. On pousse d'un coup d'un seul

On applique brusquement avec le moteur une pression extérieure  $P_{ext} = 20\text{bar}$  constante jusqu'à atteindre le volume  $V_{min}$ . On bloque ensuite le piston avec une cale. On appelle  $P_1$  et  $T_1$  la pression et la température du gaz à la fin de la transformation. On suppose la transformation suffisamment rapide pour qu'on puisse négliger les transferts thermiques avec l'extérieur.

- (a) Qualifier la transformation.
- (b) Calculer le travail des forces de pressions.
- (c) En déduire le travail  $W_{mot}$  fourni par le moteur.  
Faire l'application numérique.
- (d) Exprimer la température finale  $T_1$  du système. En déduire la pression finale  $P_1$ . Faire les applications numériques.
- (e) Justifier pourquoi on ne peut pas représenter la transformation dans un diagramme de Clapeyron ( $P, V$ ).

### 4. Compression isotherme

On suppose dans cette question que l'air est comprimé de manière isotherme à la température  $T_0$ .

- (a) La détente doit-elle être réalisée lentement ou rapidement ? Justifier.
- (b) Tracer la transformation dans un diagramme de Clapeyron et y représenter graphiquement le travail des forces de pression.
- (c) Exprimer le travail  $W_{mot}$  fourni par le moteur en fonction de  $n$ ,  $R$ ,  $T_0$ ,  $V_{max}$  et  $V_{min}$ . Faire l'application numérique et discuter son signe.
- (d) Exprimer le transfert thermique reçu par le gaz en fonction de  $n$ ,  $R$ ,  $T_0$ ,  $V_{max}$  et  $V_{min}$ . Faire l'application numérique et discuter son signe.

### 5. Transformation isobare

On cherche dans cette question à comprimer le volume l'air de façon isobare  $P = P_0$  de  $V_{max}$  à  $V_{inf}$ .

- (a) Rappeler la définition d'une transformation isobare.
- (b) Tracer la transformation dans un diagramme de Clapeyron et y représenter graphiquement le travail des forces de pression.
- (c) A l'aide du diagramme de Clapeyron, exprimer le travail des forces de pression. Faire l'application numérique.
- (d) Retrouver le résultat précédent par le calcul.
- (e) Exprimer la température  $T_f$  finale du système en fonction de  $P_0$ ,  $n$ ,  $R$  et  $V_{min}$ . Faire l'application numérique.
- (f) A l'aide du Premier Principe **employé avec la bonne fonction thermodynamique**, calculer le transfert thermique  $Q$  reçu par le gaz en fonction de  $n$ ,  $R$ ,  $\gamma$ ,  $T_f$  et  $T_0$ .
- (g) Pour réaliser cette transformation, faut-il utiliser un système réfrigérant ou un système chauffant ?



# Transformations et calculs de travaux

Lycée Louis Thuillier - Physique-Chimie - PCSIB

## Plusieurs remarques

- ▷ Tout est ici énormément détaillé : par la suite, il faudra apprendre à aller plus vite ! Néanmoins, au moins au début, il est **indispensable** de bien prendre le temps de détailler la méthode !
- ▷ Ici on ne donne pas énormément de précision sur le système, on peut en faire un schéma mais ce n'est pas utile pour l'exercice. Par contre on se forcera à bien **préciser le système** et représenter les **transformations thermodynamiques**.

$$\Sigma = \{ \text{air dans le piston} \}$$

1. Initialement  $T = T_0$ ,  $P = P_0$  et  $V = V_{max}$  donc  $n = \frac{P_0 V_{max}}{RT_0}$ .

☹☹☹ **Attention !** aux unités !!  $P$  en bar,  $V$  en  $m^3$  et  $T$  en K!!!!

☹☹☹ **Attention !** aux chiffres significatifs : 2 ou 3 suivant les données !

AN  $n = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{mol}$ .

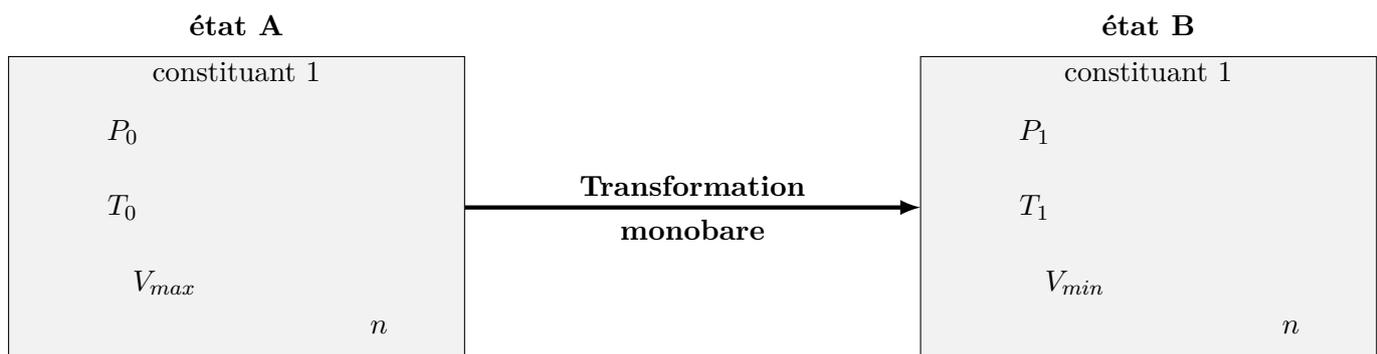
2. ♡ **Par coeur** ♡  $C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$  et  $C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$ .

AN  $C_V = 8,6 \cdot 10^{-1} \text{J/K}$  et  $C_P = 1,2 \text{J/K}$

## On s'intéresse à différentes façons de réduire le volume du gaz.

### 3. On pousse d'un coup d'un seul

- (a) Lorsque le piston se déplace, la pression exercée par l'extérieur est constante : c'est une transformation monobare.



☹☹☹ **Attention !** Il ne faut pas essayer d'aller chercher plus d'information que ça sur la pression et la température ! La méthode de l'équilibre thermique et l'équilibre mécanique s'applique plutôt dans des cas où le système est explicitement décrit.

- (b) ▷ **Travail infinitésimal** :  $\delta W = -P_{ext}dV$ .

Comme  $P_{ext} = 20P_0$  elle est fixe et connue :  $\delta W$  est sous la bonne forme.

▷ **Travail total** :  $W_{A \rightarrow B} = \int_{A \rightarrow B} \delta W = \int_{V_{max}}^{V_{min}} -20P_0 dV = -20P_0 (V_{min} - V_{max})$

Par souci de lisibilité, on préférera faire apparaître des grandeurs positive : ici  $V_{min} - V_{max} < 0$  soit :

$$W_{A \rightarrow B} = 20P_0 (V_{max} - V_{min}) < 0 ; \text{ le gaz reçoit un travail positif}$$

(c) Ce travail **reçu par** le gaz est **fourni par** le moteur :  $W_{mot} = W_{A \rightarrow B}$ .

**AN**  $W_{mot} = 1,8 \cdot 10^3 \text{ J} = 1,8 \text{ kJ}$

(d) Si dans un exercice de thermodynamique vous n'avez pas appliqué le **PP**, il manque quelque chose

...

**Premier Principe sur la transformation A → B :**

▷ Variation d'énergie interne :  $\Delta U = C_V (T_B - T_A) = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_1 - T_0)$

▷ Travail des forces de pression :  $W_{A \rightarrow B} = 20P_0 (V_{max} - V_{min})$

▷ Travail utile : pas d'autre source de travail  $W' = 0$

$$\frac{nR}{\gamma - 1} (T_1 - T_0) = 20P_0 (V_{max} - V_{min}) + \underbrace{0}_{\text{adiabatique}}$$

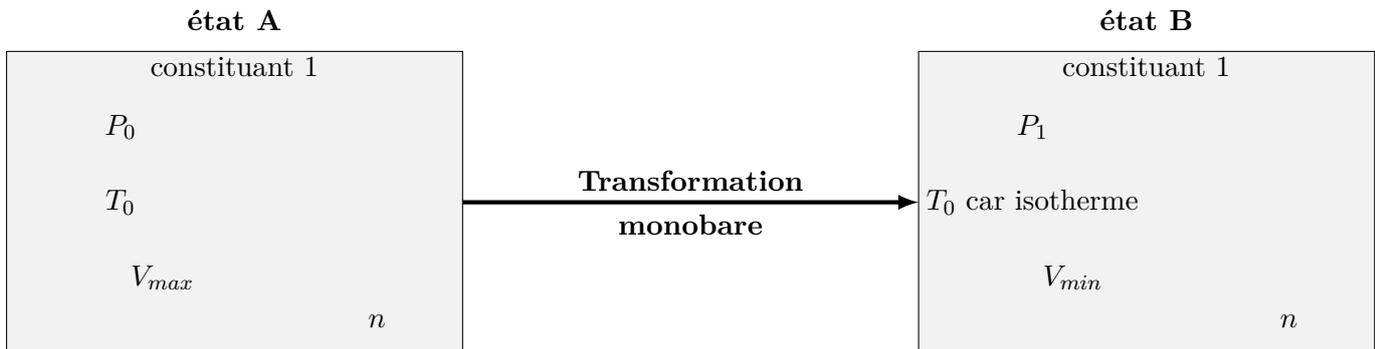
Donc  $T_1 = T_0 + 20P_0 \frac{\gamma - 1}{nR} (V_{max} - V_{min})$ .

**AN**  $T_1 = 2,4 \cdot 10^3 \text{ K}$  : ça chauffe beaucoup !!

(e) On ne peut pas représenter la transformation sur un diagramme de Clapeyron car l'équilibre mécanique n'est pas vérifié au cours de cette transformation : la pression  $P$  du système n'est pas définie.

#### 4. Compression isotherme

(a) Pour réaliser une transformation isotherme l'équilibre thermique doit être vérifié **tout au long de la transformation**. Atteindre cet équilibre prend du temps : la transformation doit être très lente (*i.e.* infiniment lente, soit quasi-statique).



(b)

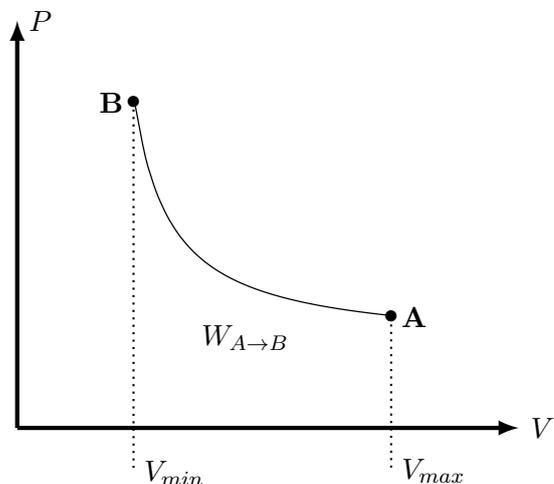
Lors d'une transformation isotherme, la température est constante  $T = T_0$  et les **GP** sont vérifiés :  $P = nRT_0/V$ . La courbe est donc de la forme  $1/x$ .

Le travail est représenté par l'aire sous la courbe :

▷  $W = +\mathcal{A}$  si le volume diminue

▷  $W = -\mathcal{A}$  si le volume augmente

☛ ☛ ☛ **Attention !** Il est ici impossible d'obtenir géométriquement l'aire et donc le travail !



(c) Comme précédemment, le travail fourni par le moteur est le travail reçu par le gaz.

▷ **Travail infinitésimal** :  $\delta W = -P_{ext}dV$ .

🔴🔴🔴 **Attention !**  $P_{ext}$  varie a priori **MAIS**, par équilibre mécanique,  $P = P_{ext}$  **ET**  $P = nRT_0/V$ .

$$\delta W = -nRT_0 \times \frac{dV}{V}$$

▷ **Travail total :**

$$W_{A \rightarrow B} = \int_{A \rightarrow B} \delta W = \int_{V_{max}}^{V_{min}} -nRT_0 \times \frac{dV}{V} = -nRT_0 \ln \frac{V_{min}}{V_{max}} = nRT_0 \ln \frac{V_{max}}{V_{min}} > 0$$

**AN :**  $W_{A \rightarrow B} = 2,3 \cdot 10^2 \text{ J}$

(d) **Premier Principe sur la transformation  $A \rightarrow B$  :**

▷ Variation d'énergie interne :  $\Delta U = C_V (T_B - T_A) = 0$  car isotherme

▷ Travail des forces de pression :  $W_{A \rightarrow B} = nRT_0 \ln \frac{V_{max}}{V_{min}}$

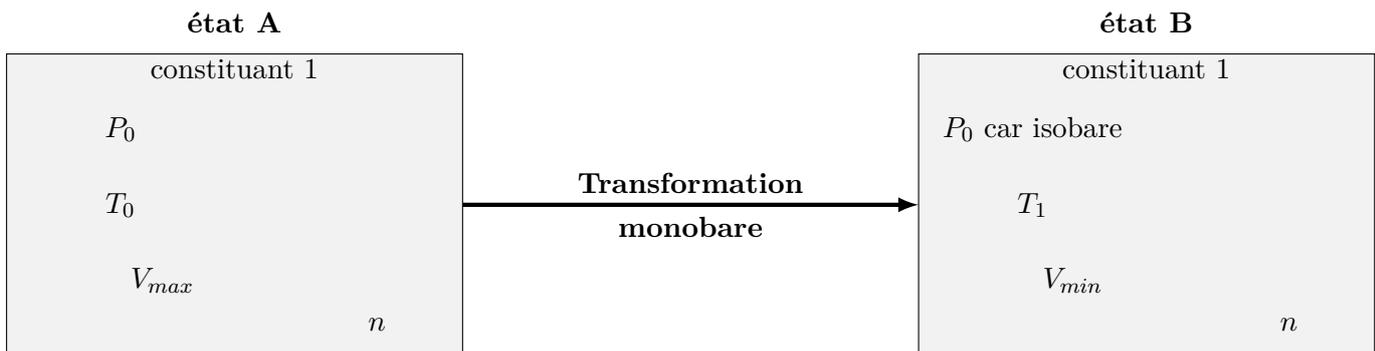
▷ Travail utile : pas d'autre source de travail  $W' = 0$

$$0 = nRT_0 \ln \frac{V_{max}}{V_{min}} + Q_{A \rightarrow B} \Rightarrow Q_{A \rightarrow B} = -nRT_0 \ln \frac{V_{max}}{V_{min}}$$

On remarque que  $Q_{A \rightarrow B} < 0$  : le transfert thermique est négatif, le système cède de l'énergie au milieu extérieur par conduction.

### 5. Transformation isobare

(a) Lors d'une transformation isobare, la pression est constante **tout au long de la transformation** :  $P = P_0$ . On a notamment  $P_B = P_A = P_0$  ici.



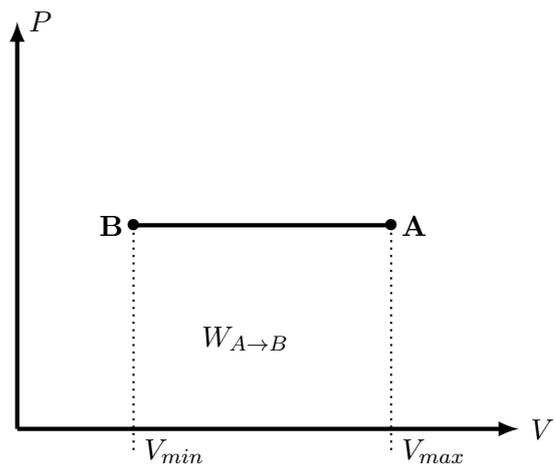
(b) Lors d'une transformation isobare, la pression est définie et est constante  $P = P_0$  ici. La transformation est donc une droite horizontale.

Le travail est représenté par l'air sous la courbe :

▷  $W = +\mathcal{A}$  si le volume diminue

▷  $W = -\mathcal{A}$  si le volume augmente

🔴🔴🔴 **Attention !** Il est ici possible d'obtenir géométriquement l'aire et donc le travail : c'est juste l'air d'un rectangle !



(c) On mesure :

▷ l'aire sous la courbe  $\mathcal{A} = (V_{max} - V_{min}) P_0$

▷ le signe de  $W$  : le volume diminue  $\Rightarrow W > 0$

$W_{A \rightarrow B} = + (V_{max} - V_{min}) P_0$ , **AN** 900J.

(d) ▷ **Travail infinitésimal** :  $\delta W = -P_{ext} dV$ .

🔴🔴🔴 **Attention !**  $P_{ext}$  varie a priori **MAIS**, par équilibre mécanique,  $P_{ext} = P$  **ET**  $P = P_0$  constant.

$$\delta W = -P_0 \times \frac{dV}{V}$$

▷ **Travail total** :

$$W_{A \rightarrow B} = \int_{A \rightarrow B} \delta W = \int_{V_{max}}^{V_{min}} -P_0 dV = -P_0 (V_{min} - V_{max})$$

On retrouve bien le résultat précédent.

(e) *Il manque juste une variable thermodynamique*  $\Rightarrow GP$

$$T_1 = \frac{P_0 V_{min}}{nR} = 30\text{K}$$

Le gaz s'est énormément refroidi !

(f) **Transformation isobare**  $\Rightarrow$  **ENTHALPIE** textbfPremier Principe sur la transformation  $A \rightarrow B$  :

▷ Variation d'enthalpie :  $\Delta H = C_P (T_B - T_A) = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} (T_1 - T_0)$

▷ Travail utile : pas d'autre source de travail  $W' = 0$

$$\frac{\gamma n R}{\gamma - 1} (T_1 - T_0) = 0 + Q$$

(g) On remarque que  $Q < 0$  : le système cède de l'énergie (positive) au milieu extérieur. Il faut donc évacuer cette énergie via un système réfrigérant.

**1 Calcul de travaux**

**Exercice 1 - Travail des forces de pression pour un gaz réel :**

Pour une mole de gaz réel, on modélise son équation d'état par une relation de la forme  $P(V - b) = RT$  ( $R, b$  : constantes). On comprime cette mole de gaz très lentement ( $\sim$ de façon quasi statique) du volume  $2V_0$  au volume  $V_0$ , à température constante  $T_0$ .

1. La transformation est : monotherme, isotherme, monobarre, isobarre, isochore ?
2. Quel équilibre est vérifié tout au long de la transformation ?
3. Montrer que le travail  $W$  des forces de pression reçu par le gaz est

$$W = RT_0 \ln\left(1 + \frac{V_0}{V_0 - b}\right)$$

**Exercice 2 - Transformation mécaniquement lente : Calcul du travail avec un diagramme :**

On fait subir à une mole de gaz parfait monoatomique un cycle en quatre étapes :

1. initialement, la gaz est dans l'état  $A$  à la pression  $P_A = 1\text{atm} = 1,013, \text{bar}$  et son volume vaut  $V_A = 22, 4\text{L}$ .  
On le réchauffe de manière isochore pour le porter à la pression  $P_B = 5\text{atm}$  (état B),
2. il est ensuite détendu de façon isobare jusqu'à un volume  $V_C = 44, 8\text{L}$  (état C),
3. il subit alors un refroidissement isochore qui le ramène à la pression  $P_D = P_A = 1\text{atm}$ ,
4. enfin, il subit une compression isobare qui le ramène dans l'état A.

1. Représenter le cycle parcouru par le gaz sur un diagramme de Clapeyron. Ce cycle est-il moteur ou récepteur ? Justifier.

2. Calculer :

- a) Les températures aux points A, B, C, D.
- b) La quantité de chaleur reçue par le gaz au cours du cycle.
- c) La variation d'énergie interne  $U_C - U_A$ .
- d) La quantité de chaleur reçue par le gaz au cours de la transformation  $B \rightarrow C$ .

*Réponses : 2. a)  $T_A = 273\text{K}, T_B = 1365\text{K}, T_C = 2730\text{K}, T_D = 546\text{K}$ ; b)  $Q_{cyc} = 9,1\text{kJ}$  ; c)  $U_C - U_A = 30,6\text{kJ}$*

**Exercice 3 - Transformation quasistatique : Calcul du travail avec un diagramme (\*) :**

Un fluide décrit un cycle quasistatique réversible ABC : AB détente isobare, BC compression isochore et CA transformation dont le chemin associé en diagramme de Clapeyron est un segment de droite.

1. Représenter ce cycle.
2. Calculer les travaux des forces de pression pour chaque étape et pour l'ensemble du cycle.

*Réponses :  $W_{BC} = 0$ ;  $W_{CA} = 0$ ;  $W_{AB} = P_A(V_B - V_A) + \frac{2}{1}(P_C - P_A)(V_B - V_A)$ ;  $W = W_{AB} = -P_A(V_B - V_A)$*

## 2 Applications du premier principe

### Exercice 4 - Comparaison d'évolutions entre deux états :

Un récipient de volume  $V_A = 5\text{ L}$  fermé par un piston contient  $n = 0.5\text{ mol}$  de gaz parfait monoatomique, initialement à la température  $T_A = 287\text{ K}$ . On porte de façon quasi-statique le système de  $(V_A, T_A)$  à  $(V_B, T_B)$  avec  $V_B = 20\text{ L}$  et  $T_B = 350\text{ K}$ .

0. Donner les pressions  $P_A$  et  $P_B$ .

La transformation thermodynamique de l'état A à l'état B s'effectue de deux manières différentes.

- (1) Refroidissement isochore de  $P_A$  à  $P_B$  puis détente isobare de  $V_A$  à  $V_B$ .
  - (2) Détente isobare de  $V_A$  à  $V_B$  puis chauffage isochore de  $P_A$  à  $P_B$ .
1. Représenter les deux évolutions précédentes dans un diagramme de Clapeyron.
  2. Exprimer la variation d'énergie interne  $\Delta_{AB}U$  dans le trajet 1 et le trajet 2.
  3. Exprimer puis calculer le travail  $W_1$  reçu par le gaz, la chaleur échangée  $Q_1$  lors du premier « trajet ».
  4. Exprimer puis calculer le travail  $W_2$  reçu par le gaz, la chaleur échangée  $Q_2$  lors du second « trajet ».
  5. Comparer alors les énergies échangées lors des deux trajet.

### Exercice 5 - Échauffement d'un GP : comparaison entre deux types de chauffage :

On enferme  $n = 0.1$  mole de diazote dans un cylindre thermostaté à  $T_0 = 27^\circ\text{C}$ , fermé par un piston mobile sans frottement de section  $S = 100\text{ cm}^2$ . La pression atmosphérique est  $p_0 = 1\text{ bar}$ . On néglige la force pressante due au poids du piston devant la force pressante atmosphérique.

1. Calculer la hauteur  $h$  occupée par le gaz dans le cylindre.
2. Le piston étant bloqué, on élève la température du thermostat à  $T_1 = 50^\circ\text{C}$ .
  - (a) Quelle est la nature de la transformation ? (isochore, isobare, monobare, isotherme, monotherme, ...)
  - (b) Calculer le travail  $W$  et la chaleur  $Q$  échangés entre le gaz et l'environnement.
3. En repartant de l'état initial, on élève à nouveau la température jusqu'à  $T_1$  mais en laissant libre le piston.
  - (a) Quelle est la nature de la transformation ?
  - (b) Donner la nouvelle hauteur du piston.
  - (c) Calculer le travail  $W'$  et la chaleur  $Q'$  échangés entre le gaz et l'environnement.

### Exercice 6 - Prise en compte des énergies macroscopique : étude d'un amortisseur :

Une plate-forme de masse  $m = 250\text{ kg}$  est montée sur un dispositif amortisseur. A la suite d'un choc avec un autre solide, elle possède une vitesse de  $1\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  à la date  $t = 0$ . A ce moment, elle quitte sa position d'équilibre et se déplace selon un mouvement pseudo-périodique amorti qui la ramène après un certain temps à sa position d'équilibre. L'amortissement est créé par un piston percé de trous se déplaçant dans un cylindre contenant de l'air. L'écoulement de l'air à travers ces trous crée des surpressions locales de part et d'autre du piston qui sont la cause de la force d'amortissement.

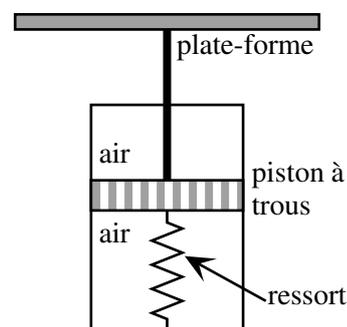


Figure 1 : Amortisseur

L'air sera assimilé à un gaz parfait diatomique. Les parois du cylindre sont parfaitement calorifugées et on néglige la capacité thermique des solides devant celle du gaz.

A  $t = 0$ , le volume du gaz est  $v_0 = 60\text{ L}$ , sa température est  $T_0 = 300\text{ K}$  et sa pression  $P_0 = 1\text{ bar}$ .

1. Appliquer le Premier Principe au système {Piston+gaz}. En déduire la variation d'énergie interne du gaz entre  $t = 0$  et le retour à l'équilibre.

2. Calculer la température finale  $T_f$  du gaz.
3. En supposant que l'on connaisse très précisément la vitesse de la plateforme à chaque instant de son régime pseudo-périodique, peut-on déterminer à chaque instant la température du gaz ?
4. On prend désormais en compte la capacité thermique du piston,  $c = 900\text{J/K/kg}$ . Donner la nouvelle température finale du gaz.

**Exercice 7 - Remplissage brutale d'une enceinte(\*) :**

On considère une enceinte vide parfaitement calorifugée, de volume  $V$ , reliée par un robinet (fermé dans un premier temps) à l'atmosphère ambiante assimilée à un gaz parfait à la température  $T_0$  et à la pression  $P_0$  qu'on suppose toujours constantes. On ouvre le robinet et dès que le remplissage est terminé, on le referme. La transformation est suffisamment rapide pour être considérée comme adiabatique. On cherche la température du gaz dans la bouteille à la fin de la transformation.

1. Définir le système étudié et le représenter dans l'état initial et final.
2. Qualifier la transformation. Quelle fonction d'énergie faut-il utiliser ?
3. A l'aide du Premier Principe, exprime la température finale du gaz.

$$R\acute{e}p\acute{o}n\acute{s}e\ : T_f = \frac{5}{7} T_0$$

**3 Enthalpie**

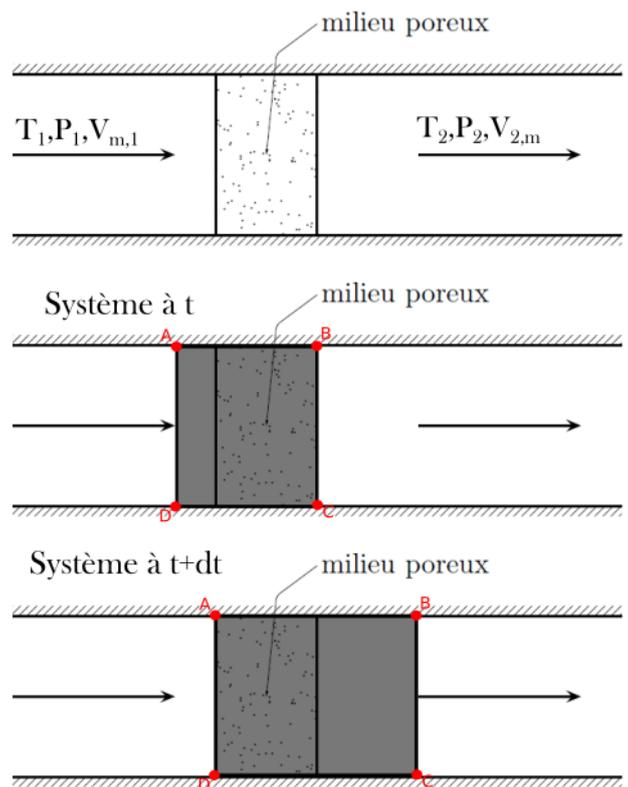
**Exercice 8 - Détente de Joule Thompson :**

Une transformation expérimentale classique est la détente de Joule-Thompson. Un gaz se trouve en écoulement à travers un milieu poreux : la pression est alors plus faible en aval qu'en amont ( $P_2 < P_1$ ) ; l'ensemble du dispositif est calorifugé.

Pour étudier un tel dispositif, on se ramène au système fermé  $ABCD$  représenté ci-contre à deux instant  $t$  et  $t + dt$ .

- ▷ à  $t$  le système est dans le milieu poreux et une partie  $\delta m$  est dans la partie en amont
- ▷ à  $t + dt$  le système est dans le milieu poreux et une partie  $\delta m'$  est dans la partie en aval

L'écoulement est supposé très lent : on néglige dans tout l'exercice la variation d'énergie cinétique



1. Par conservation de la masse, donner le lien entre  $\delta m$  et  $\delta m'$ .
2. Exprimer le travail des forces de pression exercée par le fluide en amont du système sur la surface  $AD$ . Calculer de même le travail reçu au niveau de la surface  $BC$
3. Écrire le premier principe et montrer que celui-ci se réduit à  $h_1 = h_2$ .
4. En déduire la variation de température dans le modèle du gaz parfait.

**Exercice 9 - Calorimétrie :**

On suspend dans un récipient adiabatique vide d'air un cylindre d'aluminium de masse  $m = 90$  g. On chauffe le cylindre à l'aide d'un filament de platine de capacité thermique  $\mu = 8 \text{ J.K}^{-1}$  et de résistance électrique  $R = 50\Omega$ . On maintient aux bornes du filament une d.d.p.  $E = 50$  V pendant un temps  $\tau = 40$  s. La mesure donne les températures initiales  $\theta_i = 15^\circ\text{C}$  et finales  $\theta_f = 20^\circ\text{C}$ .

1. Calculer  $C_{m,Al}$  si  $M(Al) = 27 \text{ g.mol}^{-1}$ .
2. (\*) Même question mais désormais la résistante  $R$  dépend de la température  $\theta$  du système :  $R = 50(1 + 0.2\theta)$ .

## 1 Calcul de travaux

### Exercice 1 - Travail des forces de pression pour un gaz réel :

☞☞☞ **Attention !** "Très lentement" doit être compris comme une façon de dire qu'à chaque instant on a l'équilibre thermodynamique !

1. Transformation quasi-statique et isotherme (le second impliquant le premier).
2. Avec l'équilibre thermodynamique :
  - ▷ équilibre mécanique :  $P_{ext} = P$
  - ▷ équilibre thermique  $T$  existe
  - ▷ équation d'état (☞☞☞ **Attention !** les les **GP** ici !)
3. **On est méthodique, plus que de raison !** (au moins au début)
  - ▷ **Travail infinitésimal**  $\delta W = -P_{ext}dV = -PdV$
  - Pour exprimer la pression intérieure on utilise l'équation d'état du système. Ici :

$$P(V - b) = RT_0 \text{ soit } \frac{RT_0}{V - b}$$

$$\text{Finalement : } \delta W = -\frac{RT_0}{V - b}dV.$$

- ▷ **Travail sur la transformation :**

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P_e dV = -\int_{2V_0}^{V_0} \frac{RT_0}{V - b} dV = RT_0 \ln \frac{2V_0 - b}{V_0 - b} = RT_0 \ln \left[ 1 + \frac{V_0}{V_0 - b} \right] > 0$$

### Exercice 2 - Transformation mécaniquement lente : Calcul du travail avec un diagramme :

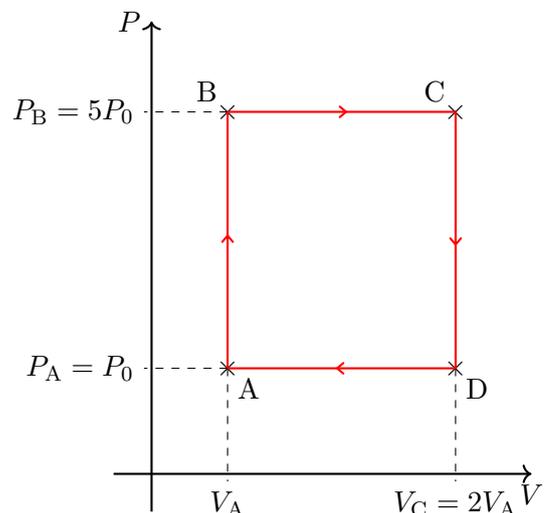
☞☞☞ **Attention !** Exercice **très important** pour bien mettre en place la présentation/méthode d'étude des transformation/cycles thermodynamiques qui seront au coeur du chapitre XXIII (*qui lui même est l'objectif de cette partie du programme*).

1. Représenter une/des transformations dans un diagramme de Clapeyron est très utile !! A maîtriser !

- ▷ transformation isochore :  $V$  constant  $\Rightarrow$  on bouge verticalement
- ▷ transformation isobare :  $P$  constant  $\Rightarrow$  on bouge horizontalement

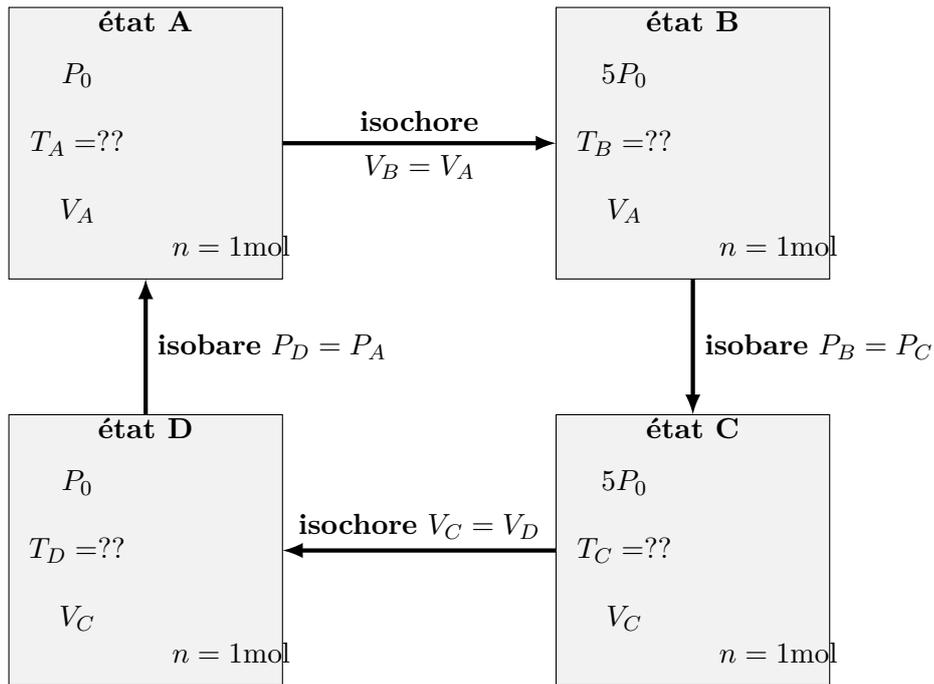
☞☞☞ **Attention !** Bien penser à préciser le sens des transformations !

**Sens de parcours :** sens des aiguilles d'une montre  $\Rightarrow W_{cycle} < 0$  : sens moteur !



2.(a) Il est souvent utile de représenter les différents états d'équilibres ainsi que leurs variables thermodynamiques

Avec le diagramme de Clapeyron, il est facile de donner toutes les pressions/volumes



On se rend compte alors qu'il ne manque qu'une seule variable thermo à chaque fois (ici les températures) ⇒ **Gaz Parfait**

$$T_A = \frac{P_0 V_A}{nR} = 269\text{K} ; T_B = \frac{5P_0 V_A}{nR} = 5T_A = 1345\text{K} ; T_C = \frac{5P_0 V_C}{nR} = 2690\text{K} ; T_D = \frac{P_0 V_C}{nR} = \frac{T_C}{5} = 539\text{K}$$

(b)

**Méthode en DS. Chaleur/Transfert thermique**

On veut le transfert thermique sur la transformation ..... on applique le Premier Principe sur la transformation .....

Ici c'est la transformation cyclique  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$

▷ **Variation d'énergie**

$$\Delta U_{cycle} = C_V (T_f - T_i) = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_A - T_A) = 0$$

\*\*\* **Attention !** On fait un cycle, avec plein d'étapes et d'état intermédiaires ... Pas important ici :  $\Delta U$  ne dépend que de l'état initial (ici A) et l'état final (ici A également).

▷ **Travail des forces de pression**

Deux possibilités :

- i. soit on a calculé séparément tous les travaux pour toutes les transformations du cycle ( $W_{A \rightarrow B}$ ,  $W_{B \rightarrow C}$ ,  $W_{C \rightarrow D}$ ,  $W_{D \rightarrow A}$ ) et on les somme
- ii. soit on utilise le diagramme de Clapeyron si l'aire dans le cycle a une forme "simple" (carré, triangle, ...)

Ici avec le diagramme de Clapeyron on a facilement :

$$W_{cycle} = -(P_B - P_A)(V_C - V_A) = -4P_0 \times V_A$$

(c) **Premier Principe et transfert thermique**

$$Q_{cycle} = \Delta_{cycle}U - W_{cycle} = +4P_0 V_A$$

(d) Variation d'énergie :  $\Delta_{CA}U = \underbrace{\frac{nR}{\gamma - 1}}_{mono3/2nR} (T_C - T_A)$

(e) Cherche  $Q_{B \rightarrow C} \Rightarrow$  Premier Principe sur la transformation  $B \rightarrow C$ !!

▷ **Variation d'énergie** :  $\Delta U = \frac{3}{2}nR(T_C - T_B)$

▷ **Travail des forces de pression** :  $W_{B \rightarrow C} = 5P_0V_A$  (avec le diagramme ou calcul d'intégral)

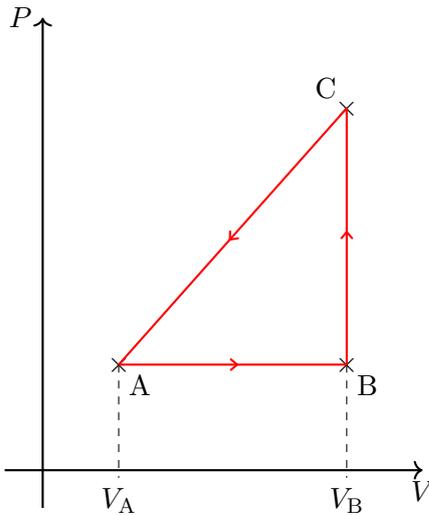
▷ **Premier Principe et transfert thermique**

$$Q_{B \rightarrow C} = \frac{3}{2}nR(T_C - T_B) - 5P_0V_A \left( = \frac{5}{2}nR(T_C - T_B) \right)$$

**Remarque** : Comme la transformation est isobare, on aurait pu/DU utiliser l'enthalpie : ça va plus vite!!

$$Q_{B \rightarrow C} = \Delta H - \underbrace{W'_{B \rightarrow C}}_{=0} = \frac{5}{2}nR(T_C - T_B)$$

**Exercice 3 - Transformation quasistatique : Calcul du travail avec un diagramme (\*) :**



1. Pour chacune des transformations, on peut utiliser l'aire sous la courbe

▷ Transformation  $A \rightarrow B$

$$W_{A \rightarrow B} = -P_A(V_B - V_A)$$

▷ Transformation  $B \rightarrow C$

$$W_{B \rightarrow C} = 0$$

▷ Transformation  $C \rightarrow A$

$$W_{C \rightarrow A} = P_A(V_B - V_A) + \frac{1}{2}(P_C - P_A)(V_B - V_A)$$

2. Le travail total reçu par le système lors du cycle s'écrit :

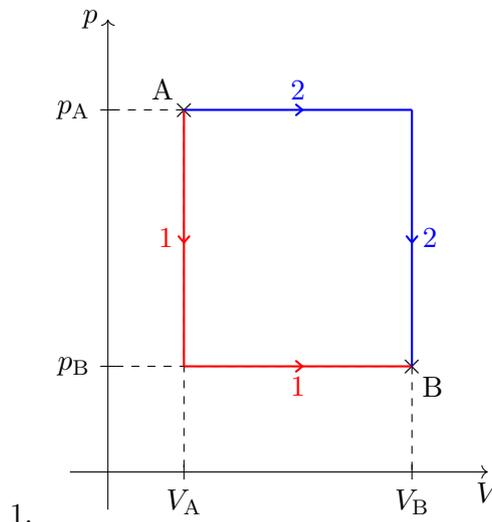
$$W_{cycle} = W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow C} + W_{C \rightarrow A} = \frac{1}{2}(P_C - P_A)(V_B - V_A)$$

Le cycle est récepteur (rotation dans le sens trigo). On reconnaît l'aire du triangle constituant le cycle

**2 Applications du premier principe**

**Exercice 4 - Comparaison d'évolutions entre deux états :**

0.  $P = nRT/V$  d'où  $P_A = 2.4 \text{ bar}$  et  $P_B = 0.7 \text{ bar}$ .



2. **Attention !** la variation d'énergie interne ne dépend que des états initial et final :  $\Delta_{AB}U$  est donc la même pour (1) et pour (2).

$$\Delta_{AB}U = \frac{3}{2}nR\Delta_{AB}T \approx 400 \text{ J}$$

3. On découpe la transformation en deux : une isochore  $P : P_A \rightarrow P_B$  et une isobare à  $P = P_B$ .  
 ▷ Une transformation isochore se fait sans travail des forces de pressions.  
 ▷ transformation isobare

$$W_{A \rightarrow B,1} = - \int P_B dV = -P_B(V_B - V_A) = -1050 \text{ J}$$

*Remarque :* on aurait pu aussi mesurer l'aire sous la courbe 1.  
 Avec le premier principe, on en déduit

$$Q_{A \rightarrow B,1} = \Delta_{AB}U - W_{A \rightarrow B,1} = 1450 \text{ J}$$

4. On refait pareil mais pour le trajet 2 : une isobare à  $P = P_A$  puis une isochore :

$$W_{A \rightarrow B}^2 = -P_A(V_B - V_A) = -3600 \text{ J}$$

Avec le premier principe, on en déduit  $Q_{A \rightarrow B,2} = \Delta_{AB}U - W_{A \rightarrow B}^2 = 4000 \text{ J}$ .

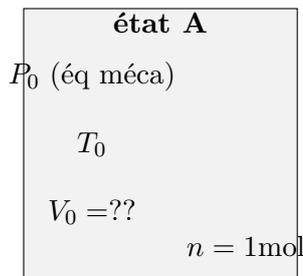
5. La variation d'énergie du système  $\Delta U$  est la même dans les deux cas **mais**, suivant le trajet, cette variation d'énergie n'est pas composée des même travaux et des mêmes transfert thermique :

$$\Delta U = W_{A \rightarrow B,1} + Q_{A \rightarrow B,1} = W_{A \rightarrow B,2} + Q_{A \rightarrow B,2}$$

Le travail reçu lors du trajet 1 est plus important (**Attention ! au signe !!**) donc le transfert thermique 1 est plus faible : on compense en transfert thermique ce qu'on a "perdu" en travail, et inversement.

### Exercice 5 - Échauffement d'un GP : comparaison entre deux types de chauffage :

1. On fait ce qu'on sait faire : étude d'un état d'équilibre !



**GP :**  $V_0 = nRT_0/P_0$  et, par géométrie,  $V_0 = hS$  donc

$$h = \frac{nRT_0}{P_0S}$$

- 2.(a) Piston bloqué : le volume ne varie pas  $\Rightarrow$  transformation isochore.

**Attention !** elle n'est pas isobare ( $P$  varie *a priori*) ni monobare (car la pression extérieure qui maintient le piston en place varie également) !

- (b) ▷ travail des forces de pression :  $W = 0$  car isochore  
 ▷ transfert thermique  $Q \Rightarrow$  **Premier Principe**  
 pas de travail utile  $W_{utile} = 0$

$$Q = \Delta U - 0 = \underbrace{\frac{nR}{\gamma - 1}}_{5/2nR} (T_1 - T_0)$$

- (a) Piston libre : la pression extérieure est la pression atmosphérique constante : transformation monobare.

Rien n'est précisé sur la durée : elle n'est pas *a priori* isobare

- (b) On refait pareil dans l'état final, avec désormais  $T = T_1$ .

- (c) ▷ travail des forces de pression : monobare donc  $W' = -P_0(V_1 - V_0) = nR(T_1 - T_0)$

- ▷ transfert thermique  $Q \Rightarrow$  **Premier Principe**
- pas de travail utile  $W'_{utile} = 0$

avec U :  $Q = \Delta U - W' = 5/2nR(T_1 - T_0) + P_0(V_1 - V_0) = \frac{7}{2}nR(T_1 - T_0)$

avec H :  $Q = \Delta H - W'_{utile} = 7/2nR(T_1 - T_0)$

**Exercice 6 - Prise en compte des énergies macroscopique : étude d'un amortisseur :**

☛☛☛ **Attention !** Typiquement le type d'exercice où il faut prendre en compte les énergie macroscopique ( $E_c$  et  $E_p$ )

Le Premier Principe s'écrit alors :

$$\Delta E_m + \Delta U = W_{pression} + W' + Q$$

- ▷  $\Delta E_m$ , variation d'énergie mécanique, comme en mécanique du point  $E_m = E_c + E_p$ .
- ▷  $\Delta U$ , variation d'énergie microscopique, comme en thermo "classique"  $\Delta U = C_V(T_f - T_i)$

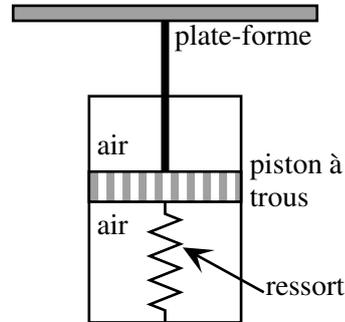


Figure 1 : Amortisseur

1.  $\Sigma = \{\text{gaz} + \text{piston}\}$ , par extensivité de l'énergie  $E_t = E_{gaz} + E_{piston}$ .

Prenons le temps de décrire les deux états :

- ▷ **Etat initial** : le piston est dans sa position d'équilibre  $l = l_{eq}$ , animé d'une vitesse  $v = v_0$  non nulle. Le gaz est à la température  $T_0$ , pression  $P_0$ .
- ▷ **Etat final** : le piston est dans sa position d'équilibre  $l = l_{eq}$ , sans aucune vitesse  $v = 0$ . Le gaz est à la température  $T_f$  et pression  $P_f$ .

Pour le piston, on décompose sa variation d'énergie en sa partie micro  $U$  et macro  $E_m$ .

$$\Delta E_{piston} = \underbrace{\Delta E_c}_{0 - \frac{1}{2}mv_0^2} + \underbrace{\Delta E_p}_{=0 \text{ car le piston est dans la même position}} + \underbrace{\Delta U}_{\text{négligé car } C_V \text{ négligé}}$$

Pour le gaz, on a juste la partie micro :  $\Delta E_{gaz} = \Delta U_{gaz} = \frac{5}{2}nR(T_f - T_0)$

**Premier Principe :**

- ▷ Variation d'énergie  $\Delta E = -\frac{1}{2}mv_0^2 + \frac{5}{2}nR(T_f - T_0)$
- ▷ Travail des forces de pression : le système ne varie pas de volume : transformation isochore donc  $W = 0$
- ▷ pas de travail utile  $W' = 0$
- ▷ pas de transfert thermique car parois calorifugées  $Q = 0$

$$-\frac{1}{2}mv_0^2 + \frac{5}{2}nR(T_f - T_0) = 0$$

La variation d'énergie interne du gaz est due à la variation d'énergie du piston : *énergie cinétique*  $\rightarrow$  *énergie thermique*.

$$\Delta U_{gaz} = \frac{1}{2}mv_0^2 = 125\text{J.}$$

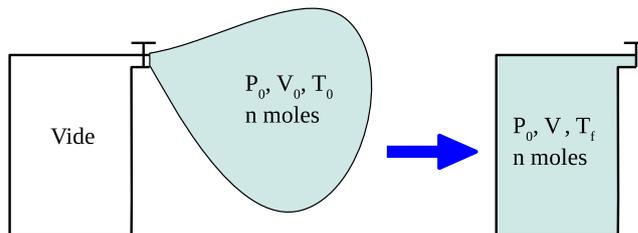
2. Avec l'expression de  $\Delta U_{gaz}$  on a  $T_f = T_0 + \Delta T = T_0 \left(1 + \frac{2\Delta U_{gaz}}{5P_0V_0}\right) = 302.5 \text{ K}$
3. Non, car on n'est pas à l'état d'équilibre thermodynamique. Il y a des inhomogénéités de pressions et de températures.
4. Le raisonnement précédent est valide sauf que désormais  $\Delta U_{piston} \neq 0 = mc(T_f - T_0)$ . Le Premier Principe donne :

$$mc(T_f - T_0) - \frac{1}{2}mv_0^2 + \frac{5}{2}nR(T_f - T_0) = 0$$

et donc :  $T_f = T_0 \frac{mv^2}{2 \left( \frac{5}{2}nR + mc \right)}$

**Exercice 7 - Remplissage brutale d'une enceinte(\*) :**

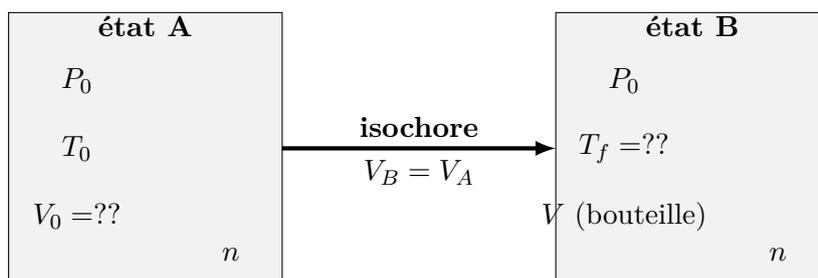
La principale difficulté est de définir un système fermé. On choisit comme système les  $n$  moles d'air qui seront dans l'enceinte **à la fin de la transformation**. Pensons à représenter le système sur un schéma !!



Remarquons alors que ça ressemble à la détente de Joule Gay-Lussac sauf que l'air atmosphérique "pousse" à droite.

- ▷ Initialement l'air est dans l'atmosphère, seul  $V$  et  $n$  sont inconnus. Par équilibre :  $P_0V_0 = nRT_0$ .
- ▷ A la fin, l'air est dans la bouteille :  $V_f = V_b$  et sa pression est celle de l'atmosphère  $P_f = P_0$ . Les Gaz Parfait donnent :  $P_0V_b = nRT_f$ .

**Remarque :** C'est comme un pneu qu'on remplit, le remplissage s'arrête quand la pression dans la bouteille est la même qu'à l'extérieur.  
 🚫🚫🚫 **Attention !** il est à l'équilibre mécanique  $P_f = P_0$  mais pas à l'équilibre thermique  $T_f \neq T_0$  : il n'a pas encore eu le temps de se thermalisé avec l'air atmosphérique.



**Premier Principe**

- ▷ Variation d'énergie :  $\Delta U = \frac{5}{2}nT(T_f - T_0)$
- ▷ Travail des forces de pression
  - on a deux parois mobiles : au niveau de la bouteille et au niveau de l'atmosphère.
  - 1. paroi mobile dans la bouteille :  $P_{ext} = 0$  (vide) et donc  $W = 0$
  - 2. paroi mobile avec l'atmosphère :  $P_{ext} = P_0$  (monobare) et elle balaie un volume totale  $+V_0$  :  $W = P_0V_0$
- ▷ pas de travail utile
- ▷ pas de transfert thermique car rapide

$$\frac{5}{2}nR(T_f - T_0) = P_0V_0 = nRT_0 \Rightarrow \frac{5}{2}T_f = \frac{7}{2}T_0 \Rightarrow T_f = \frac{7}{5}T_0$$

### 3 Enthalpie

Peu d'exercices sur l'enthalpie : il faut **surtout** penser à utiliser  $H$  lorsque vous étudiez une transformation **ISOBARE!!**

**Exercice 8 - Détente de Joule Thompson : 1.** La masse du système se conserve donc :

▷ instant  $t$  :  $m(t) = \delta m + m_{\text{poreux}}(t)$ , masse dans le milieu poreux à l'instant  $t$

▷ instant  $t + dt$  :  $m(t + dt) = \delta m + m_{\text{poreux}}(t + dt)$

La masse dans le milieu poreux est la même aux deux instants.

🚫🚫🚫 **Attention !** dans le milieu poreux ce n'est pas les mêmes particules de fluide aux deux instants mais elles représentent une masse similaire.

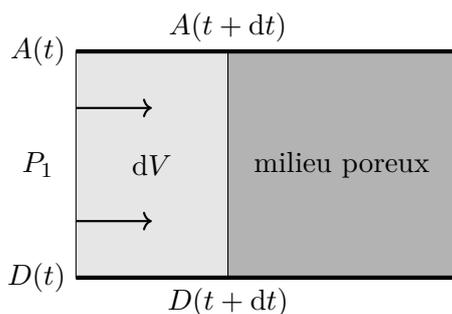
Finalement  $\delta m = \delta m'$  : ce qui "rentre" à gauche "sort" à droite

#### 2. Calcul des forces de pression à gauche

La pression extérieure est  $P_1$  et le volume balayé est  $-dV$  (- car cela fait diminuer le volume du système).

$$\delta W = -P_1(-dV) = +P_1dV$$

avec  $dV = \delta m dv$

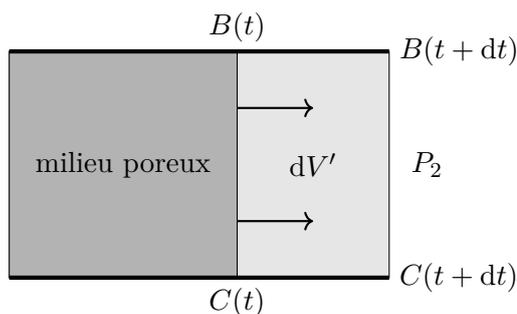


#### Calcul des forces de pression à droite

La pression extérieure est  $P_2$  et le volume balayé est  $dV'$  (+ car cela fait augmenter le volume du système).

$$\delta W = -P_2dV'$$

avec  $dV' = \delta m' dv'$



#### 3. Premier Principe :

▷ Variation d'énergie interne :  $\Delta U = (U_{\delta m'} + U_{\text{poreux}}) - (U_{\delta m} + U_{\text{poreux}}) = \delta m' u(T_2) - \delta m u(T_1)$

▷ Travail des forces de pression :  $W = -P_2dV' + P_1dV$

▷ Pas de travail utile  $W' = 0$

▷ Transfert thermique  $Q = 0$

▷  $\delta m' u(T_2) - \delta m u(T_1) = -P_2dV' + P_1dV \Rightarrow (u(T_2) + P_2dv') - (u(T_1) + P_1dv) = 0$

On reconnaît l'enthalpie massique  $h = u + Pv$  donc  $h_2 - h_1 = 0$

4. Variation d'enthalpie :  $\Delta H = C_P (T_2 - T_1) = m c_P (T_2 - T_1)$  donc  $\Delta h = c_P (T_2 - T_1)$

Comme  $\Delta h = 0$  alors  $T_2 = T_1$  : la température ne varie pas.

**Remarque :** Dans le cas où  $W' \neq 0$  on a :  $\Delta h = \frac{W'}{\delta m} \Rightarrow c_P (T_2 - T_1) = w'$  (travail utile massique)

Le travail utile est celui qui permet de faire varier la température, le travail des forces de pression ne permet que d'assurer l'écoulement du système. D'où le nom, travail **utile** : en cas d'écoulement, il est celui qui permet de réchauffer ou refroidir le fluide.

#### Exercice 9 - Calorimétrie :

▷ Q1  $\Rightarrow$  facile : c'est le cours!!

▷ Q2  $\Rightarrow$  pas **du tout** facile!!

Comme la résistance varie au cours de la transformation, il faut passer par une transformation infinitésimale :

$$dU = \mathcal{P}dt \text{ avec } dU = \left( \mu + \frac{m}{M(\text{Al})} C_{m,\text{Al}} \right) d\theta \text{ et } \mathcal{P} = \frac{E^2}{50(1 + 0.2\theta)}$$

$$\left(\mu + \frac{m}{M(Al)} C_{m,Al}\right) d\theta = \frac{E^2}{50(1 + 0.2\theta)} \Rightarrow 50(1 + 0.2\theta)d\theta = \frac{E^2}{\mu + \frac{m}{M(Al)} C_{m,Al}} dt$$

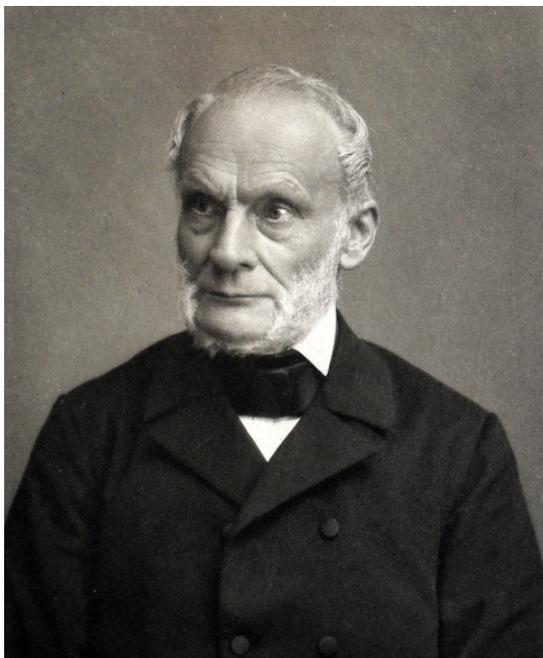
On intègre entre  $\theta = \theta_i$  et  $\theta = \theta_f$  à gauche et  $t = 0$  et  $t = \tau$  à droite

$$50 \left( \theta_f - \theta_i + 0.1 (\theta_f - \theta_i)^2 \right) = \frac{E^2}{\mu + \frac{m}{M(Al)} C_{m,Al}} \tau$$

et on trouve  $C_{m,Al}$ .

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Second principe de la thermodynamique</b>	<b>3</b>
1.1	Nécessité d'un Second Principe . . . . .	3
1.2	Énoncé du Second Principe . . . . .	4
1.3	Fonction entropie . . . . .	4
1.4	Entropie échangée . . . . .	5
1.5	Entropie créée et irréversibilité . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Applications et bilan d'entropie</b>	<b>6</b>
2.1	Retour sur l'exemple introductif . . . . .	6
2.2	Thermalisation au contact d'un thermostat . . . . .	8
2.3	Détente de Joule et Gay-Lussac. . . . .	10
2.4	Loi de Laplace. . . . .	11



**Savoirs** ♥

- ▷ ♥ **Second principe de la thermodynamique**
  - ▷ énoncé et forme pratique
  - ▷ entropie échangée : cas adiabatique et expression lors d'un contact avec un thermostat
  - ▷ entropie créée : lien avec la faisabilité et l'irréversibilité d'une transformation
- ▷ Causes physiques possible de l'irréversibilité d'une transformation et lien avec l'entropie créée
- ▷ ♥ Loi de Laplace : condition d'application et énoncé

**Savoir Faire**

-  *Réaliser un bilan d'entropie pour une transformation thermodynamique :*
  - ▷ *calculer la variation d'entropie d'un système à l'aide de la formule donnée de  $S$  ; utiliser l'extensivité de l'entropie*
  - ▷ *calculer l'entropie échangée avec un thermostat*
  - ▷ *en déduire l'entropie créée*
-  *Quantifier la faisabilité et le caractère irréversible d'une transformation thermodynamique à partir de l'entropie créée ; discuter les causes physique de l'irréversibilité*
-  *Appliquer la loi de Laplace lors d'une transformation isotherme réversible ; passer du couple  $P V$  à  $P T$  et  $T V$*

# 1 Second principe de la thermodynamique

## 1.1 Nécessité d'un Second Principe

### ► Que dit le Premier Principe

Le Premier Principe de la thermodynamique est un principe de **conservation de l'énergie** :

un système voit son énergie augmenter ou diminuer uniquement par échange, qui peut se réaliser sous deux formes (travail et transfert thermique).

A condition de respecter ce principe, le premier principe ne permet pas de décrire **le sens d'évolution d'un système**, ou si la transformation observée est réversible.

Le Second Principe propose une méthode pour répondre à la question :

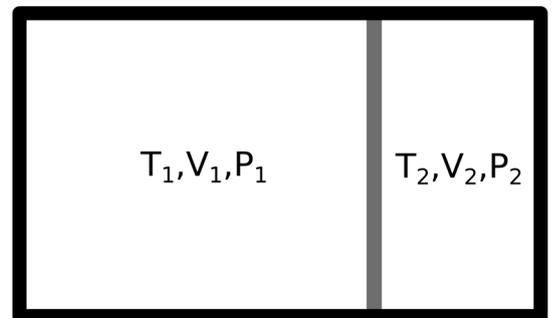
la transformation  $A \rightarrow B$  conserve l'énergie mais est-elle possible ? Et la transformation  $B \rightarrow A$  inverse ?

#### Exemple 1 :

On étudie deux gaz parfaits identiques, dans deux compartiments de volume  $V_1$  et  $V_2$  séparés par une paroi diatherme fixe. On a autant de moles de gaz 1 que de gaz 2 et l'ensemble est calorifugé. Initialement les gaz sont aux températures  $T_1$  et  $T_2$ .

On se demande :

1. Quel sera la température finale ?
2. Cette évolution est-elle irréversible, autrement dit pourrait-on observer en sens inverse ?



Il est aisé de répondre à la première question à l'aide du Premier Principe appliquée au système constitué des deux gaz.

▷ Système  $\Sigma$  : gaz 1 et gaz 2

▷ état initial  $A$  :  $(T_1, V_1, P_1)$  et  $(T_2, V_2, P_2)$

▷ état final  $B$  :  $(T_f, V_1, P'_1)$  et  $(T_f, V_2, P'_2)$  car les compartiments sont de volumes fixés et le système est à l'équilibre thermique

Comme  $Q_{A \rightarrow B} = 0$  (car les parois extérieures sont adiabatique) et  $W_{A \rightarrow B} = 0$  (car les parois extérieures sont fixes) on a :

$$\Delta_{AB}U = 0$$

Par extensivité :  $\Delta_{AB}U = \Delta_{AB}U_1 + \Delta_{AB}U_2 = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_f - T_1) + \frac{nR}{\gamma - 1}(T_f - T_2)$ .

On a alors :

$$\frac{nR}{\gamma - 1}(2T_f - T_1 - T_2) = 0 \quad \text{soit} \quad T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

Mais comment répondre à la deuxième question mis à part : ce serait bizarre ...

## 1.2 Énoncé du Second Principe

### Théorème. Second Principe de la thermodynamique

Un système thermodynamique est caractérisé par une fonction d'état extensive, nommée **entropie**  $S$  qui est non conservative.

La variation d'entropie d'un système fermé au cours d'une transformation thermodynamique s'écrit :

$$\Delta_{AB}S = S_{A \rightarrow B}^c + S_{A \rightarrow B}^e$$

- ▷ Le terme  $S_{A \rightarrow B}^e$  représente l'**entropie échangée** avec l'extérieur.
- ▷ Le terme  $S_{A \rightarrow B}^c$  représente l'**entropie créée** au cours de la transformation

#### Entropie créée et transformation thermodynamique

Une transformation  $A \rightarrow B$  est possible que si  $S_{A \rightarrow B}^c \geq 0$

- ▷  $S_{A \rightarrow B}^c = 0$  : la transformation est réversible
- ▷  $S_{A \rightarrow B}^c > 0$  : la transformation est irréversible

L'entropie est en  $\text{J.K}^{-1}$ .

Astuce  $[S] = [C_V] = \frac{[U]}{[T]} = \text{J/K}$

#### Grandeur non-conservative

L'entropie est une grandeur non-conservative car sa variation n'est pas uniquement dues à des échanges.

🚫🚫🚫 **Attention !** On garde les notations du Premier Principe!

L'entropie  $S$  est une fonction d'état, sa variation notée  $\Delta_{AB}S$  et non  $\Delta_{A \rightarrow B}S$  car elle ne dépend pas de la transformation thermodynamique  $A \rightarrow B$  mais uniquement des états  $A$  et  $B$ .

🚫🚫🚫 **Attention !** L'entropie  $S$  d'un système peut tout à fait augmenter ou diminuer!! C'est l'entropie créée qui est toujours positive ou nulle!!

## 1.3 Fonction entropie

L'entropie est une fonction d'état, elle ne dépend que des variables thermodynamique et il est donc possible d'avoir une expression de  $S$  en fonction de  $T, V, P, n, \dots$

*Les expressions de la fonction entropie  $S$  seront données à chaque fois. Il n'est pas nécessaire de les apprendre par coeur mais **il faut savoir les manipuler!***

### Propriété. Extensivité de l'entropie

L'entropie d'un système thermodynamique  $\Sigma$  composé de deux sous systèmes 1 et 2 est la somme des entropies de chacun :

$$S = S_1 + S_2$$

#### ► Entropie d'un gaz parfait

### Propriété. Entropie d'un gaz parfait

L'entropie d'un gaz parfait peut s'exprimer à l'aide d'un couple de variable d'état.

Cela peut être  $(P, V)$ , ou  $(T, P)$  ou  $(T, V)$ , ou ...

*Exemple 2 : L'entropie d'un gaz parfait  $S(T, V)$  est :*

$$S(T, V) = S(T_0, V_0) + \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}$$

avec  $T_0$  et  $V_0$  des valeurs de références.

1. Calculer la variation d'entropie pour la transformation  $(T_1, V_1, P_1) \rightarrow (T_2, V_2, P_2)$
2. Donner l'expression de l'entropie en fonction de  $(P, V)$ .
3. Donner l'expression de l'entropie en fonction de  $(T, P)$ .

### ► Entropie d'une phase condensée idéale

#### Propriété. Entropie d'une phase condensée idéale

L'entropie d'une phase condensée idéale ne dépend que de sa température.

On donne  $S(T) = S(T_0) + mc \ln \frac{T}{T_0}$ , avec  $c$  la capacité thermique du système et  $T_0$  une température de référence.

| *Application 1* : Estimer la variation d'entropie d'un litre d'eau qui passe de 20° à 0° C.

## 1.4 Entropie échangée

L'échange d'entropie est lié aux transferts thermiques, c'est ce qui les distingue des actions mécaniques et c'est pour cela qu'il est important de faire la différence entre les deux.

- ▷  $W_{A \rightarrow B}$  n'entraîne pas d'échange d'entropie
- ▷  $Q_{A \rightarrow B}$  entraîne des échanges d'entropie entre le système thermodynamique et l'extérieur

#### Propriété. Entropie échangée lors d'une transformation adiabatique

Lors d'une transformation  $A \rightarrow B$  adiabatique, il n'y a pas d'échange d'entropie :

$$S_{A \rightarrow B}^e = 0$$

L'entropie échangée est généralement complexe à estimer. On retiendra le cas de figure suivant.

#### Propriété. Entropie échangée lors d'une transformation monotherme

Lors d'une transformation  $A \rightarrow B$  monotherme au contact avec un thermostat à la température  $T_0$ , l'entropie échangée est :

$$S_{A \rightarrow B}^e = \frac{Q_{A \rightarrow B}}{T_0}$$

avec  $Q_{A \rightarrow B}$  le transfert thermique avec le thermostat.

## 1.5 Entropie créée et irréversibilité

### ► Forme "pratique" du Second Principe

Le Second Principe sert surtout à estimer l'entropie créée car c'est cette dernière qui permet de dire :

- ▷  $S_{A \rightarrow B}^c < 0$  : la transformation n'est pas possible
- ▷  $S_{A \rightarrow B}^c = 0$  : la transformation est possible et réversible
- ▷  $S_{A \rightarrow B}^c > 0$  : la transformation est possible mais n'est pas réversible

On l'utilise le plus souvent sous la forme :

$$S_{A \rightarrow B}^c = \Delta_{AB} S - S_{A \rightarrow B}^e$$

Néanmoins on gardera en tête la forme "officiel".

La seule autre façon d'estimer l'entropie créée est le cas d'une transformation réversible où, par définition,  $S_{A \rightarrow B}^c = 0$ .

### ► Transformations réversibles, transformations irréversibles

#### Définition. Réversibilité et irréversibilité

- ▷ Une transformation réversible est une transformation dont on peut inverser à tout moment le sens d'évolution au moyen d'une modification infinitésimale **des contraintes**.
- ▷ Une transformation irréversible a un sens d'évolution bien particulier. On dit aussi que c'est une transformation spontanée.

#### Avec les mains :

une transformation réversible est une transformation qu'on peut regarder "en rembobinant" sans que ça nous paraisse étrange.

très peu de transformation sont réversibles.

**Propriété. Condition nécessaire d'une transformation réversible**

Pour qu'une transformation soit réversible, le système doit être à chaque instant en équilibre avec le milieu extérieur : c'est une transformation quasi-statique.

☹ ☹ ☹ **Attention !** C'est une condition nécessaire et non suffisante !

**Règle fondamentale :** on ne peut dire qu'une transformation est réversible ou irréversible qu'après avoir réalisé un bilan d'entropie.

Néanmoins il est important de discuter les causes de l'irréversibilité.

**► Causes d'irréversibilité**

Voici une liste non-exhaustive des causes d'irréversibilité d'une transformation thermodynamique.

- ▷ une transformation brutale ou très rapide : si on crée un déséquilibre entre le système et le milieu extérieur, la transformation ne pourra se faire en sens inverse
- ▷ la présence de frottement solide ou fluide
- ▷ la diffusion thermique ou de particules

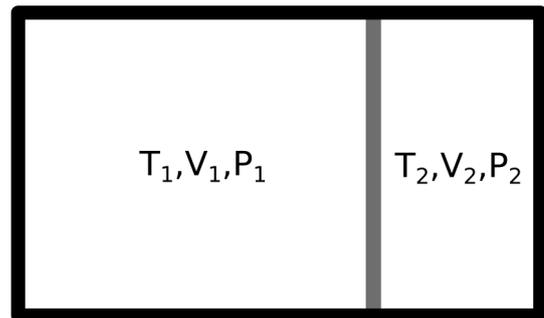
☹ ☹ ☹ **Attention !** On utilise ces critères pour discuter les sources de l'irréversibilité **APRÈS** avoir montré que la transformation était irréversible grâce à un bilan d'entropie.

**2 Applications et bilan d'entropie****2.1 Retour sur l'exemple introductif**

On étudie deux gaz parfaits identiques, dans deux compartiments de volume  $V_1$  et  $V_2$  séparés par une paroi diatherme fixe. On a autant de moles de gaz 1 que de gaz 2 et l'ensemble est calorifugé. Initialement les gaz sont aux températures  $T_1$  et  $T_2$ .

On se demande :

1. Quel sera la température finale ?
2. Cette évolution est-elle irréversible, autrement dit pourrait-on observer en sens inverse ?



On a montré que la température finale  $T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$ .

Pour discuter si cette transformation est réversible ou non on calcule **l'entropie créée** au cours de la transformation.

**Méthode en DS. Réaliser un bilan d'entropie**

Réaliser un bilan d'entropie permet de discuter l'irréversibilité ou la faisabilité d'une transformation thermodynamique.

Pour cela :

1. on calcule la variation d'entropie  $\Delta_{AB}S$  à l'aide de la fonction d'état fournie
2. on calcule l'entropie échangée via les transferts thermiques

$$S_{A \rightarrow B}^e = \frac{Q}{T_0}$$

3. à l'aide du Second Principe, on calcule l'entropie créée

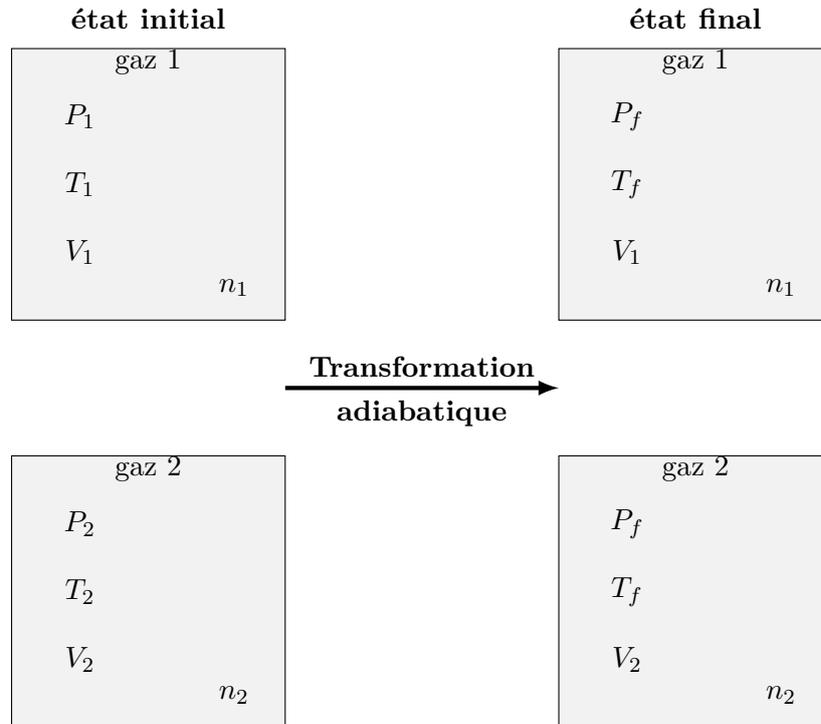
$$S_{A \rightarrow B}^c = \Delta_{AB}S - S_{A \rightarrow B}^e$$

🔴🔴🔴 **Attention !** Le Second Principe est construit de façon symétrique au Premier Principe :

- ▷ à gauche les variation qui d'une grandeur thermodynamique :  $\Delta U$  ou  $\Delta S$
  - ▷ à droite les termes échangées pendant la transformation
    - ▷ un terme qu'on peut calculer :  $W_{A \rightarrow B}$  et  $S_{A \rightarrow B}^e$
    - ▷ un terme qu'on obtient **avec le Premier ou Second Principe** :  $Q_{A \rightarrow B}$  et  $S_{A \rightarrow B}^c$ .
- ⇒ **c'est donc le même déroulé!!!**

🔴🔴🔴 **Attention !** Même si on réalise un bilan d'entropie, on garde les bonnes habitudes de présentation !!

- ▷  $\Sigma = \{\text{gaz 1} + \text{gaz 2}\}$



▷ **Variation d'entropie  $\Delta_{AB}S$**

On rappelle l'entropie d'un gaz parfait  $S(T, V)$  est :

$$S(T, V) = S(T_0, V_0) + \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}$$

🔴🔴🔴 **Attention !** Cette grandeur sera toujours appelé **MAIS** par forcément avec le bon couple de variable thermodynamique! Il faut savoir passer d'une écriture à une autre.

**Extensivité de l'entropie :**

$$\Delta_{AB}S = \Delta_{AB}S_1 + \Delta_{AB}S_2$$

Dans cette transformation le volume de chacun des gaz restent constant donc :

$$\Delta_{AB}S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f}{T_1} + \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f}{T_2}$$

$$\Delta_{AB}S = \frac{nR}{\gamma - 1} \left( \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1} + \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2} \right)$$

♡ *Instant Math* ♡  $\ln a + \ln b = \ln a \times b$

$$\Delta_{AB}S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2}$$

▷ **Entropie échangée :**

les parois du système sont calorifugées, il n'échange pas d'énergie avec l'extérieur via transfert thermique. Donc  $Q_{A \rightarrow B} = 0$  et  $S_{A \rightarrow B} = 0$ .

☹☹☹ **Attention !** On ne compte que les transferts thermiques **avec le milieu extérieur!!**

Ici les deux gaz échangent de l'énergie mais ces transferts se font **à l'intérieur du système**. Il ne rentrent pas en compte dans le bilan.

☹☹☹ **Attention !** dans un cas autre, on aura besoin du transfert thermique  $Q_{A \rightarrow B}$  donc ...  $\Rightarrow$  Premier Principe!!!

▷ **Second Principe de la thermodynamique :**

$$S_{A \rightarrow B}^c = \Delta_{AB}S - 0 = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2}$$

La question est de savoir si cette grandeur est :

- ▷ positive, *i.e.* transformation irréversible
- ▷ négative, *i.e.* transformation impossible
- ▷ nulle, *i.e.* transformation réversible.

On étudie le terme dans le logarithme :

$$\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2} = \frac{T_1^2 + T_2^2 + 2T_1T_2}{4T_1T_2} = 1 + \frac{T_1^2 + T_2^2 - 2T_1T_2}{4T_1T_2} = 1 + \frac{(T_1 - T_2)^2}{4T_1T_2}$$

Si  $T_1 \neq T_2$  cette grandeur est forcément positive, donc la transformation est possible, et non-nulle, donc la transformation est irréversible.

Si  $T_1 = T_2$ , la transformation est réversible : en fait il n'y a pas de transformation. La cause d'irréversibilité est le déséquilibre thermique entre les températures initiales.

## 2.2 Thermalisation au contact d'un thermostat

*Exemple 3 : Reprenons ma passion : en vacances j'ai ramassé un galet chauffé par le Soleil, température  $T_c$ , et je l'ai jeté dans la mer, température  $T_f < T_c$ .*

*Données : capacité thermique massique du galet  $c = 800 \text{ J/K/kg}$ , masse du galet  $m = 100 \text{ g}$ .*

*Montrer que la transformation est irréversible et discuter les causes de l'irréversibilité.*

On me parle de : **"irréversible/possible/impossible/réversible"**  $\Rightarrow$  **bilan d'entropie et Second Principe**

- ▷  $\Sigma = \{ \text{galet} \}$
- ▷ **Variation d'entropie :**

Pour un solide (phase condensée idéale) :  $S(T) = S(T_0) + mc \ln \frac{T}{T_0}$ . La variation d'entropie est donc :

$$\Delta_{AB}S = mc \ln \frac{T_f}{T_c}$$

- ▷ **Entropie échangée :**

La mer étant un thermostat, l'entropie échangée est :  $S_{A \rightarrow B}^e = \frac{Q_{A \rightarrow B}}{T_f}$

☹☹☹ **Attention !** Au dénominateur c'est la température du thermostat!! Pas celle du système!  
Il faut alors estimer  $Q_{A \rightarrow B} \Rightarrow$  **Premier Principe!!**

## Premier Principe

▷ **variation d'énergie interne**

$$\Delta_{AB}U = mc(T_f - T_c)$$

▷ **travail des forces de pression et et travail utile**

phase condensée idéale  $\Rightarrow dV = 0$  donc pas de travail des forces de pression

pas de système électrique : pas de travail utile.

▷ **Premier Principe :**

$$mc(T_f - T_c) = 0 + Q_{A \rightarrow B}$$

On a donc  $S_{A \rightarrow B}^e = mc \frac{T_f - T_c}{T_f}$ .

▷ **Second Principe et entropie créée**

$$S_{A \rightarrow B}^c = \Delta_{AB}S - S_{A \rightarrow B}^e \text{ soit } S_{A \rightarrow B}^c = mc \left( \ln \frac{T_f}{T_c} - 1 + \frac{T_c}{T_f} \right)$$

On fait apparaître  $x = \frac{T_c}{T_f}$  :

$$S_{A \rightarrow B}^c = mc \left( \frac{T_c}{T_f} - 1 - \ln \frac{T_c}{T_f} \right) = mc(x - 1 - \ln x)$$

♡ Instant Math ♡

La fonction  $f : x \rightarrow x - 1 - \ln x$  a comme propriété d'être :

- ▷ décroissant sur  $[0, 1]$  et croissante sur  $[1, +\infty[$
- ▷ toujours positive
- ▷ nulle en  $x = 1$

On conclue que l'entropie créée est toujours positive : la transformation est donc bien possible. Mis à part dans le cas  $T_c = T_f$ , où il ne se passe rien, l'entropie créée est strictement positive : la transformation est irréversible. Comme précédemment cela est du au déséquilibre thermique initiale entre le galet et la mer.

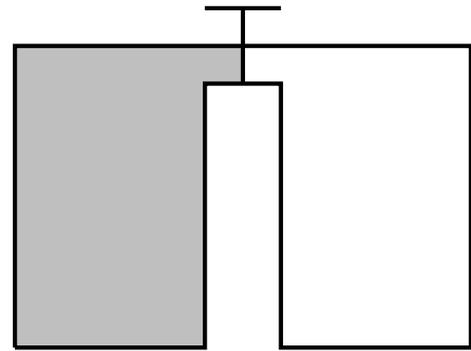
### 2.3 Détente de Joule et Gay-Lussac

**Application 2 :**

On considère un gaz parfait initialement dans un compartiment de gauche volume  $V_1$  à la température  $T_i$ . Le deuxième compartiment, de volume  $V_2$  est vide et l'ensemble est parfaitement calorifugé. A  $t = 0$ , on retire la paroi séparant les deux compartiments. La détente est considéré comme adiabatique (paroi calorifugée et/ou très rapide).

On rappelle l'entropie d'un gaz parfait :

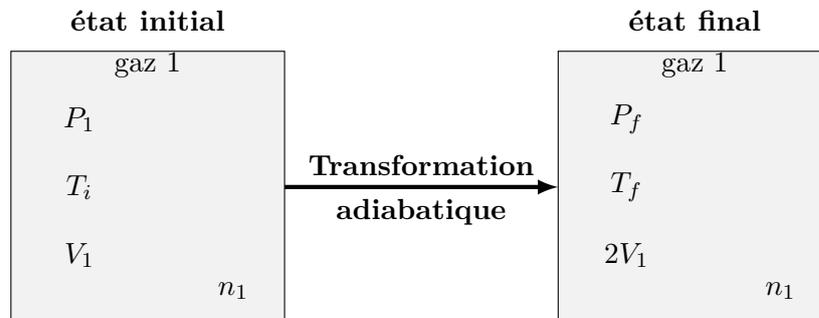
$$S(T, V) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0$$



1. Montrer que la transformation est iso-énergétique  $\Delta U = 0$ .
2. Cette transformation est-elle réversible ? Discuter les causes de l'irréversibilité.

1. **Énergie interne ?** Appliquons le Premier Principe

▷  $\Sigma = \{ \text{le gaz initialement dans le compartiment de droite} \}$

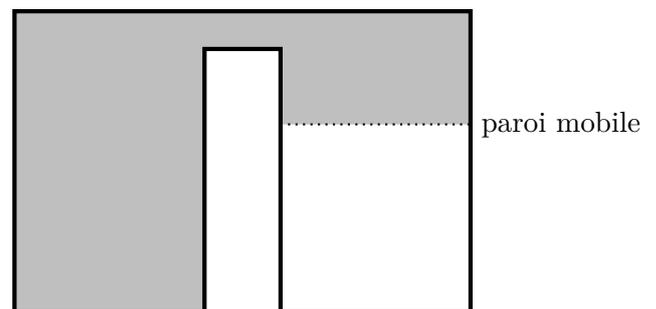


▷ **Variation d'énergie interne :**

$$\Delta U = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_f - T_i)$$

▷ **Travail des forces de pression**

⚠ ⚠ ⚠ **Attention !** Cet exemple est important pour la méthode de la "paroi mobile fictive" ! Lorsque le gaz remplit le compartiment de droite, le système possède une paroi fictive mobile. Cette dernière marque la séparation entre le système et le milieu extérieur, le vide.



On peut alors calculer le travail de la force de pression :

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

avec  $P_{ext}$  la pression du vide donc  $P_{ext} = 0$ .

Le travail des forces de pression est nul.

▷ **Transfert thermique :** les parois sont calorifugées : le transfert thermique avec l'extérieur est nul.

| **Remarque :** On suppose ici qu'on ne peut pas échanger de l'énergie avec le vide.

▷ **Premier Principe**

$$\frac{nR}{\gamma - 1} (T_f - T_i) = 0 + 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \text{ et } T_f = T_i$$

2. Réversible ? Appliquons le Second Principe ...

▷ **Variation d'entropie**

On connaît  $T$  et  $V$  au début et à la fin ... on garde ce couple de variable

$$\Delta S = nR \ln \frac{2V_1}{V_1} = nR \ln 2$$

▷ **Entropie échangée**

pas de transfert thermique  $\Rightarrow$  pas d'entropie échangée :  $S^e = 0$

▷ **Second Principe et entropie créée**

$$S^c = \Delta S - 0 = nR \ln 2 > 0$$

Cette transformation est irréversible.

## 2.4 Loi de Laplace

► **Enoncé**

**Théorème. Loi de Laplace**

Pour un gaz parfait subissant une transformation adiabatique et réversible,  $PV^\gamma$  est constant tout au long de la transformation.

**Astuce pratique :** "Adiabatique réversible" ...  $\Rightarrow$  **Loi de Laplace!!**

On relie l'état initial  $A$  à l'état final  $B$  :  $P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma$ .

*Une fois n'est pas coutume, nous allons démontrer cette loi!*

La transformation est :

▷ adiabatique : il n'y a pas de transfert thermique  $Q_{A \rightarrow B} = 0$  donc pas d'entropie échangée

$$S_{A \rightarrow B}^e = \frac{Q_{A \rightarrow B}}{T_0} = 0$$

▷ réversible : il n'y a pas d'entropie créée  $S_{A \rightarrow B}^c = 0$

Par conséquent, le Second Principe de la thermodynamique nous assure que la variation d'entropie  $\Delta_{AB}S$  est nulle. On parle de **transformation isentropique**.

Pour un gaz parfait :

$$S(P, V) = S(P_0, V_0) + \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{P}{P_0} + \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln \frac{V}{V_0}$$

Comme  $\Delta_{AB}S = 0$  on a :

$$\begin{aligned} & \left( S(P_0, V_0) + \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{P_B}{P_0} + \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln \frac{V_B}{V_0} \right) - \left( S(P_0, V_0) + \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{P_A}{P_0} + \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln \frac{V_A}{V_0} \right) \\ & \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{P_B}{P_A} + \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln \frac{V_B}{V_A} = 0 \\ & \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{P_B V_B^\gamma}{P_A V_A^\gamma} \end{aligned}$$

On a bien  $T_B V_B^\gamma = T_A V_A^\gamma$ .

► **Diagramme de Clapeyron**

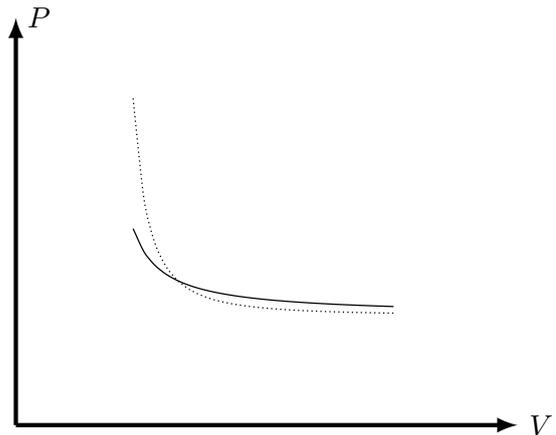
▷ Isotherme :  $T$  est constante et donc  $PV = nRT = \text{cte}$ . La courbe  $P = f(V)$  est une "fonction inverse" :

$$P = \frac{nRT}{V}$$

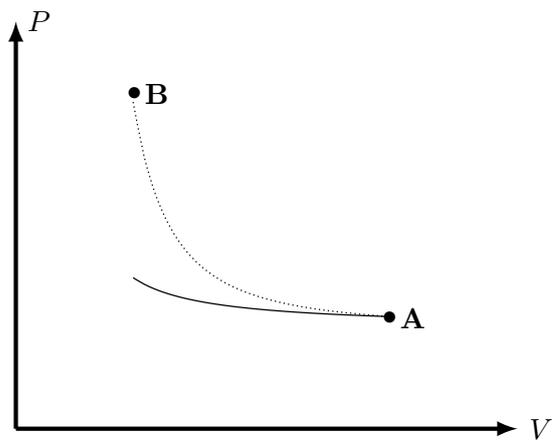
▷ Transformation adiabatique et réversible :  $PV^\gamma$  est une constante. La courbe  $P = f(V)$  est une courbe décroissante :

$$P = \frac{\text{cte}}{V^\gamma}$$

de pente plus importante qu'une isotherme car  $\gamma > 1$ .



On étudie une compression adiabatique et réversible  $A \rightarrow B$  d'un gaz parfait. En traçant les isotherme  $T_A$  et  $T_B$  et en plaçant la courbe de la transformation isentropique, on constate que lors d'une compression adiabatique et réversible la température augmente :  $T_A < T_B$ .



► **Application : échauffement par compression**

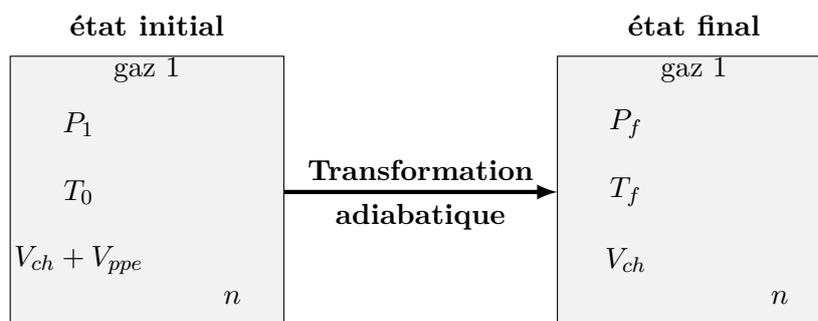
*Exemple 4* : On considère une chambre à air de vélo de volume  $V_{ch} = 1,2L$  que l'on connecte à une pompe à vélo contenant un volume d'air  $V_{ppe} = 0,2L$ . L'ensemble étant initialement à la température  $T_0 = 15^\circ C$ , on pousse la pompe pour faire rentrer tout l'air dans l'unique volume  $V_{ch}$  de la chambre à air.

On considère la transformation comme

- ▷ adiabatique : trop rapide pour que les échanges de chaleur se fassent
- ▷ réversible : on comprime le gaz de façon suffisamment lente (hypothèse discutable)

Donner la variation de la température de l'air. Interpréter ce résultat à l'aide du Premier Principe.

▷  $\Sigma = \{\text{gaz initialement dans la chambre à air et la pompe}\}$



▷ état initial A :  $(T_0, V_{ch} + V_{ppe})$

▷ état final B :  $(T_f, V_{ch})$

Pour une transformation adiabatique et réversible, la loi de Laplace s'applique :

$$P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma$$

\*\*\* **Attention !** Ici on utilise le couple de variable  $T$  et  $V$ . On exprime donc  $P$  :  $P = nRT/V$ .

$$\frac{nRT_A}{V_A} V_A^\gamma = \frac{nRT_B}{V_B} V_B^\gamma \text{ soit } T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} \Rightarrow T_B = T_A \left( \frac{V_A}{V_B} \right)^{\gamma-1}$$

En remplaçant les valeur on a :  $T_f = T_0 \left( \frac{V_{ppe} + V_{ch}}{V_{ch}} \right)^\gamma > T_0$  l'air se réchauffe.

**AN** :  $T_B = 305\text{K}$  soit une différence de température  $\Delta T = 17\text{K}$

\*\*\* **Attention ! UNITE** : Kelvin et  $\text{m}^3$ !!



# Mesure de $\gamma$ par la méthode de Clément

Lycée Louis Thuillier - Physique-Chimie - PCSIB

On considère l'air enfermé dans une bouteille de volume  $V_0$ , au contact de l'air extérieur considéré comme un thermostat de température  $T_0 = 20^\circ\text{C}$ . On crée initialement une légère surpression dans la bouteille par rapport à l'air extérieur, état  $A$   $P_A = P_0 + \delta P_A$  avec  $\delta P_A = 1050\text{Pa}$ . La bouteille étant muni d'un robinet, on l'ouvre et on le referme rapidement, ce qui amène le gaz dans un état  $B$ . On mesure une pression  $P_B = P_0 + \delta P_B$  avec  $\delta P_B = 30\text{Pa}$ . On attend alors que les transferts thermiques avec l'extérieur s'effectuent pour atteindre l'état final  $C$ , pression  $P_C = P_0 + \delta P_C$  avec  $\delta P_C = 210\text{Pa}$ . On travaillera sur les  $n$  moles d'air qui **restent dans la bouteille à l'état C**.

## Étude des transformations

1. Caractériser les transformation  $A \rightarrow B$  et  $B \rightarrow C$ .

On admet par la suite que la création d'entropie lors de la transformation  $A \rightarrow B$  est négligeable.

2. Quelle loi s'applique sur la transformation  $A \rightarrow B$ ?
3. Représenter les transformations  $A \rightarrow B$  et  $B \rightarrow C$  sur un diagramme de Clapeyron. On représentera également l'isotherme  $T = T_0$ .
4. Exprimer  $V_A$  en fonction de  $V_0$ ,  $P_C$  et  $P_A$  et exprimer  $T_B$  en fonction de  $P_B$ ,  $P_C$  et  $T_0$ .

On rappelle l'expression de l'entropie molaire d'un gaz parfait :

$$S(P, V) = S(P^\circ, V^\circ) + \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{P}{P^\circ} + \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln \frac{V}{V^\circ}$$

avec  $P^\circ$  et  $V^\circ$  une pression et un volume de référence.

5. On cherche à calculer la variation d'entropie  $\Delta_{AC}S$  du système entre les états  $A$  et  $C$ .
  - (a) Quelle couple de variable est-il pertinent d'utiliser ici ?
  - (b) Estimer  $\Delta_{AC}S$  en fonction de  $n$ ,  $R$ ,  $P_0$ ,  $\delta P_A$  et  $\delta P_C$ . Faire l'application numérique.
6. Justifier que  $S_{A \rightarrow B}^e = 0$ . En déduire que  $S_{A \rightarrow C}^e = \Delta_{AC}S - S_{A \rightarrow C}^e$ .
7. Montrer alors que :

$$S_{A \rightarrow C}^e = -nR \ln \frac{P_C}{P_A} - \frac{nR}{\gamma - 1} \left( 1 - \frac{P_B}{P_C} \right)$$

Faire l'application numérique et conclure.

## Estimation de $\gamma$

On va chercher à estimer le coefficient de compression adiabatique  $\gamma$ .

8. Montrer que  $P_A^{\gamma-1} P_B = P_C^\gamma$ . En déduire que :

$$\left( 1 + \frac{\delta P_A}{P_0} \right)^{\gamma-1} \left( 1 + \frac{\delta P_B}{P_0} \right) = \left( 1 + \frac{\delta P_C}{P_0} \right)^\gamma$$

9. Estimer  $\delta P_A/P_0$  et  $\delta P_C/P_0$ . A l'aide du développement limité  $(1 + \varepsilon)^\alpha \simeq 1 + \alpha\varepsilon$  montrer que

$$(\gamma - 1)\delta P_A + \delta P_B = \gamma\delta P_C$$

10. En déduire une expression de  $\gamma$  en fonction de  $\delta P_A$ ,  $\delta P_B$  et  $\delta P_C$ . Faire l'application numérique.
11. Comparer au valeur théorique d'un gaz parfait mono-atomique et diatomique. Conclure sur la composition de l'air.



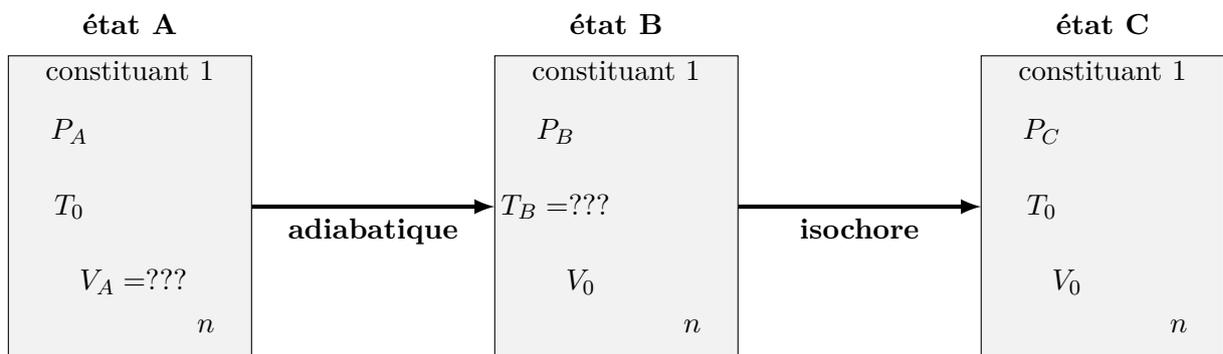
# Mesure de $\gamma$ par la méthode de Clément

Lycée Louis Thuillier - Physique-Chimie - PCSIB

## Étude des transformations

$\Sigma = \{ \text{air dans la bouteille à la fin} \}$

- Transformation  $A \rightarrow B$  : rapide donc pas d'échange thermique  $\Rightarrow$  transformation adiabatique
  - Transformation  $B \rightarrow C$  : le système occupe toujours le même volume  $V = V_0 \Rightarrow$  transformation isochore



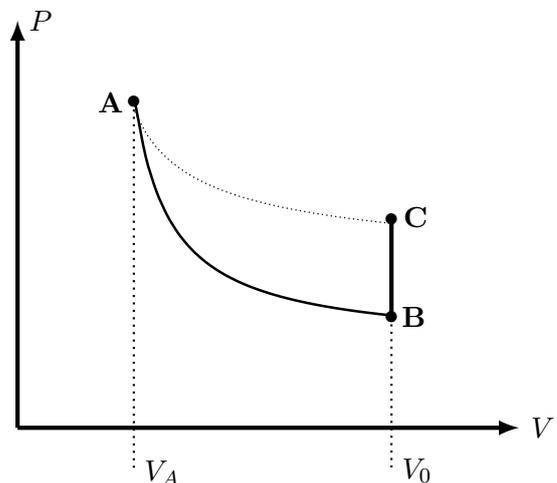
Dans l'état  $A$  et  $C$ , l'équilibre thermique impose que  $T_A = T_0$  et  $T_C = T_0$ , température extérieure.. On admet par la suite que la création d'entropie lors de la transformation  $A \rightarrow B$  est négligeable.

- $A \rightarrow C$  : adiabatique réversible  $\Rightarrow$  **LOI DE LAPLACE!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!**

- Attention !** Une transformation adiabatique réversible ( $P \sim 1/V^\gamma$ ) est plus "raide" qu'une transformation isotherme ( $P \sim 1/V$ ).

Les états  $A$  et  $C$  sont à la même température  $T_0$  : ils sont donc sur la même isotherme  $T = T_0$ .

**Attention !** cette isotherme ne représente pas ici une transformation du système!



- Astuce* : si on a deux variables thermodynamiques sur 3, les Gaz Parfaits suffisent pour trouver celle manquante!

$\triangleright$  **Gaz parfaits** en  $A$  :  $P_A V_A = nRT_0$  donc  $V_A = \frac{nRT_0}{P_A}$

Or  $nRT_0 = P_C V_0$  (**GP** en  $C$ ) donc  $V_A = \frac{P_C}{P_A} V_0$ .

$\triangleright$  **Gaz parfaits** en  $B$  :  $P_B V_0 = nRT_B$  donc  $T_B = \frac{P_B V_0}{nR}$

Or  $\frac{V_0}{nR} = \frac{T_0}{P_C}$  (**GP** en  $C$ ) donc  $T_B = \frac{P_B}{P_C} T_0$ .

On rappelle l'expression de l'entropie molaire d'un gaz parfait :

$$S(P, V) = S(P^\circ, V^\circ) + \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{P}{P^\circ} + \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln \frac{V}{V^\circ}$$

avec  $P^\circ$  et  $V^\circ$  une pression et un volume de référence.

5. On cherche à calculer la variation d'entropie  $\Delta_{AC}S$  du système entre les états  $A$  et  $C$ .

- (a) Comme la température est la même entre  $A$  et  $C$ , il vaut mieux utiliser un couple  $(T, V)$  ou  $(T, P)$ .  
(au vu de la question suivantes,  $(T, P)$  semble le mieux adapté)

$$\Delta_{12}S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{P_2}{P_1} + \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{P_2}{P_1} + \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2 P_1}{T_1 P_2}$$

Donc  $\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{P_2}{P_1} + \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln \frac{P_2}{P_1}$ . Comme  $\frac{1}{\gamma - 1} - \frac{\gamma}{\gamma - 1} = -1$  on trouve :

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

☛☛☛ **Attention !** Ce n'est pas passionnant passionnant à faire **MAIS** il faut savoir faire vite et bien ce genre de petit calculs. A noter que ce passage  $((P, V) \rightarrow (P, T))$  est le pire ...

- (b) On trouve alors :  $\Delta_{AC}S = -nR \ln \frac{P_C}{P_A} = -nR \ln \frac{P_0 + \delta P_C}{P_0 + \delta P_A}$ .

6. L'entropie échangée est due aux échanges thermiques avec l'extérieur. Comme la transformation  $A \rightarrow B$  est adiabatique, il n'y a pas d'entropie échangée :  $S_{A \rightarrow B}^e = 0$ .

Par conséquent, comme  $S_{A \rightarrow C}^e = S_{A \rightarrow B}^e + S_{B \rightarrow C}^e = S_{A \rightarrow B}^e$  on trouve, en appliquant le premier principe sur la transformation  $A \rightarrow V$  :

$$S_{A \rightarrow C}^e = \Delta_{AC}S - S_{B \rightarrow C}^e$$

7. Il faut alors estimer  $S_{B \rightarrow C}^e = \frac{Q_{B \rightarrow C}}{T_0} \Rightarrow$  **Premier Principe sur  $B \rightarrow C$  :**

▷  $\Delta_{BC}U = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_0 - T_B)$

▷  $W_{B \rightarrow C}^P = 0$  car la transformation est isochore

▷  $W_{B \rightarrow C}^{elec} = 0$  (pas de dispositif électrique)

$$Q_{B \rightarrow C} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_0 - T_B) = \frac{nR}{\gamma - 1} T_0 \left(1 - \frac{P_B}{P_C}\right)$$

Finalement :

$$S_{A \rightarrow C}^e = -nR \ln \frac{P_C}{P_A} - \frac{nR}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{P_B}{P_C}\right)$$

### Estiamtion de $\gamma$

On va chercher à estimer le coefficient de compression adiabatique  $\gamma$ .

8. Loi de Laplace sur  $A \rightarrow B$  :  $P_A V_A^\gamma = P_B V_0^\gamma$ . En remplaçant  $V_A$  :

$$P_A \left(\frac{P_C}{P_A} V_0\right)^\gamma = P_B V_0^\gamma \Rightarrow P_A^{1-\gamma} P_C^\gamma = P_B \Rightarrow P_A^{\gamma-1} P_B = P_C^\gamma$$

On a alors :  $(P_0 + \delta P_A)^{\gamma-1} (P_0 + \delta P_B) = (P_0 + \delta P_C)^\gamma$ .

On simplifie par  $P_0$  :

$$\left(1 + \frac{\delta P_A}{P_0}\right)^{\gamma-1} \left(1 + \frac{\delta P_B}{P_0}\right) = \left(1 + \frac{\delta P_C}{P_0}\right)^\gamma$$

9. Les grandeurs  $\delta P_A/P_0$  et  $\delta P_C/P_0$  sont très faible. On a alors :

$$\begin{aligned} \left(1 + (\gamma - 1) \frac{\delta P_A}{P_0}\right) \left(1 + \frac{\delta P_B}{P_0}\right) &= \left(1 + \gamma \frac{\delta P_C}{P_0}\right) \\ 1 + \frac{\delta P_B}{P_0} + (\gamma - 1) \frac{\delta P_A}{P_0} + (\gamma - 1) \frac{\delta P_A}{P_0} \frac{\delta P_B}{P_0} &= 1 + \gamma \frac{\delta P_C}{P_0} \end{aligned}$$

Le terme  $\frac{\delta P_A}{P_0} \frac{\delta P_B}{P_0}$  est le produit de deux termes infiniment petit, il est donc négligeable devant  $\frac{\delta P_A}{P_0}$ ,  $\frac{\delta P_B}{P_0}$  et  $\frac{\delta P_C}{P_0}$ . On trouve alors :

$$(\gamma - 1)\delta P_A + \delta P_B = \gamma\delta P_C$$

10. Finalement  $\gamma = \frac{\delta P_A - \delta P_B}{\delta P_A - \delta P_C}$ .

11. On trouve une valeur proche de 1,4, ce qui correspond à un gaz diatomique, attendu puisque l'air est composé principalement du  $O_2$  et  $N_2$ .

Pour tout le TD, on rappelle les expressions de l'entropie pour un gaz parfait et une phase condensée idéale :

$$S(T, V) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T^\circ} + nR \ln \frac{V}{V^\circ} + S(T^\circ, V^\circ) \quad \text{et} \quad S(T) = mc \ln \frac{T}{T^\circ} + S(T^\circ)$$

avec  $T^\circ$  et  $P^\circ$  des valeurs de pression et température de références.

### Exercice 1 - ⚠️⚠️⚠️ Attention ! à la température :

On chauffe sur une plaque de cuisson de température constante  $T_c = 300^\circ\text{C}$  un litre d'eau de la température  $T_i = 290\text{K}$  à la température  $T_f = 363\text{K}$ . Effectuer un bilan d'entropie de la transformation et calculer l'entropie créée. Pour réduire  $S^c$ , dois-je augmenter ou réduire la température de ma plaque ?

### Exercice 2 - Utilisation des table thermodynamiques : ⚠️⚠️⚠️ Attention ! Pour cet exercice, on fera tout particulièrement attention aux chiffres significatifs !!

La table thermodynamique ci-contre donne l'entropie massique  $s$  en  $\text{J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$  du dihydrogène dans un certain domaine de pression et de température. On mènera les calculs avec 3 chiffres significatifs ; on donne  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

$T$ (K)	$P$ (bar)	10	5	3	1
150		51,2	54,3	58,1	60,6
130		49,9	53,0	56,8	59,3
110		47,9	51,8	54,8	57,3
90		45,8	48,9	52,7	55,2

#### 1. Évolution à température constante :

Considérons une mole de dihydrogène passant à température constante de la pression  $P_1 = 10$  bar à la pression  $P_2 = 1$  bar. On se propose d'évaluer la variation d'entropie correspondante de deux façons différentes.

- Calculer  $\Delta S$  à l'aide de la table ci-contre, aux différentes températures envisagées.
- Exprimer le coefficient adiabatique  $\gamma$  pour un gaz diatomique.
- Calculer  $\Delta S$  en adoptant pour le dihydrogène le modèle du gaz parfait diatomique.

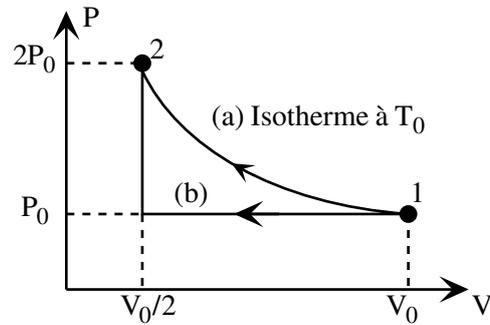
#### 2. Évolution à pression constante.

Considérons cette fois une mole de dihydrogène passant à pression constante de la température  $T_1 = 90$  K à la température  $T_2 = 150$  K.

- Calculer  $\Delta S$  à l'aide de la table ci-contre, aux différentes pressions envisagées.
- Exprimer le coefficient adiabatique pour un gaz monoatomique.
- Calculer  $\Delta S$  en adoptant pour le dihydrogène le modèle du gaz parfait monoatomique.

### Exercice 3 - Transformation réversible, spontanée ou impossible :

Une mole de gaz parfait monoatomique passe de l'état 1 à l'état 2 selon des transformations quasi-statitque en empruntant le chemin (a) ou le chemin (b).



1. Exprimer la variation d'énergie interne pour chaque chemin.
2. Exprimer le travail reçu et le transfert thermique pour chaque chemin.
3. Le gaz effectue la transformation cyclique  $1 \xrightarrow{(b)} 2 \xrightarrow{-(a)} 1$ . A-t-on un moteur ou un récepteur ?
4. Calculer la variation d'entropie pour chaque chemin.
5. Calculer l'entropie créée sur le chemin (a) en sachant que le transfert thermique s'effectue avec un thermostat à la température  $T_0$ .
6. On suppose que le chemin B se fait également en contact avec un thermostat de température  $T_0$ . Calculer l'entropie reçue et commenter son signe.

#### Exercice 4 - Transformations d'un GP monoatomique :

Un réservoir contient un volume  $V_0$  d'un gaz parfait monoatomique de coefficient  $\gamma$  à une température  $T_0$  et une pression  $p_0$ . On réalise la suite des transformations réversibles suivantes : un échauffement isochore jusqu'à la température  $T_1$  ; une détente adiabatique jusqu'à la température  $T_0$  ; une compression isotherme pour revenir à l'état initial.

1. Représenter le cycle réalisé dans le diagramme de Clapeyron.
2. Préciser pour chaque transformation (a), (b), (c) le travail échangé, le transfert thermique et la variation d'énergie interne du gaz parfait en fonction des seules données  $\gamma$ ,  $p_0$ ,  $T_0$  et  $T_1$ . On rappelle que pour un gaz parfait,  $c_v = nR/(\gamma - 1)$ .
3. Pour chaque transformation, calculer la variation d'entropie ainsi que les entropies créée et échangée. En déduire, pour chacun des transformations) la température  $T_{ext}$  du thermostat avec lequel le système échange son transfert thermique.

#### Exercice 5 - Mélange de deux gaz parfaits :

On considère une enceinte fermée constituée de parois calorifugées. Initialement l'enceinte est séparée en deux compartiments de même volume  $V_0$ . Le compartiment de droite est rempli d'un gaz 1 à température  $T_0$ , pression  $P_0$ . Le compartiment de gauche d'un gaz 2 à température  $T_0$ , pression  $P_0$ .

On retire la paroi séparant les deux gaz on laisse le système évoluer librement.

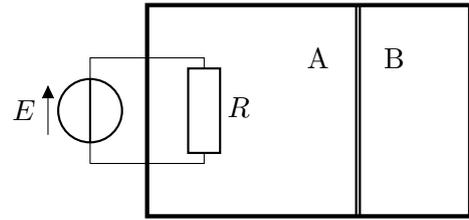
1. Donner la température finale  $T_F$  des deux gaz.
2. En considérant le mélange des deux gaz comme un gaz parfait, donner la pression  $P_F$  dans l'enceinte à l'état final.
3. Appliquer la loi des gaz parfaits aux deux gaz dans l'état final. Commenter la valeur de pression trouvée. On retiendra que pour un mélange de gaz, il est peu pertinent de séparer les deux gaz dans l'état final.
4. Calculer l'entropie créée au cours de la transformation. Commenter sa valeur.
5. On considère désormais que les deux gaz sont les mêmes. Retrouver l'entropie créée au cours de la transformation. Commenter le paradoxe obtenu.

#### Exercice 6 - Transformations couplées :

Un récipient de volume total fixe  $2V_0 = 20\text{L}$  est divisé en deux compartiments contenant la même quantité de gaz, séparé par une membrane mobile (de surface  $S$ ) pouvant se déplacer sans frottement. Les parois ainsi que la membrane sont calorifugées. Initialement, l'air (gaz parfait diatomique  $\gamma = 1.4$ ) contenu

dans chacun des compartiments est à la température  $T_0 = 300 \text{ K}$  et à la pression  $p_0 = 10^5 \text{ Pa}$ , l'air extérieur au récipient étant à  $T_0$ .

À l'intérieur du compartiment A se trouve une résistance  $R_1 = 10 \Omega$  de capacité thermique négligeable. Cette résistance est parcourue par un courant continu  $I = 1 \text{ A}$ . On arrête le courant après une durée  $\tau$ , dès que la pression dans le compartiment de A vaut  $p_A = 2p_0$ . Les transformations sont supposées être lentes.



On modélise la transformation du compartiment de droite par une transformation réversible.

1. Quelles sont les pression  $p_B$ , température  $T_B$  et volume  $V_B$  dans le compartiment B à la fin de l'expérience ?
2. Quelle est la température finale  $T_A$  dans le compartiment A ?
3. Quel travail des forces de pression  $W_B$  a été reçu par le gaz du compartiment B ? Et le travail des forces de pression  $W_A$  reçu par le gaz du compartiment de A ?
4. Quelle est la durée  $\tau$  du chauffage ?
5. Réaliser un bilan d'entropie sur chaque système.

### Exercice 7 - Contact thermique (\*) :

Une masse  $m$  d'eau passe de la température initiale  $T_0 = 20^\circ\text{C}$  à la température finale  $T_f = 100^\circ\text{C}$ , par contacts successifs avec une suite de  $N$  sources de thermostat, de température  $T_i$ , étagées entre  $T_0$  et  $T_f$ . On prendra  $\frac{T_{i+1}}{T_i} = \alpha$  indépendant de  $i$ .

1. Calculer la variation d'entropie entre les états initial et final.
2. On réalise la transformation en une étape (un seul thermostat à la température  $T_f$ ). Calculer l'entropie créée. Commenter.
3. On réalise la transformation en deux étapes :
  - ▷ d'abord avec un thermostat à  $T_1 = 60^\circ\text{C}$  jusqu'à thermalisation
  - ▷ puis avec un thermostat à  $T_2 = 100^\circ\text{C}$
 Calculer l'entropie créée. Commenter.
4. On réalise la transformation en  $N$  étapes. Montrer que l'entropie créée est

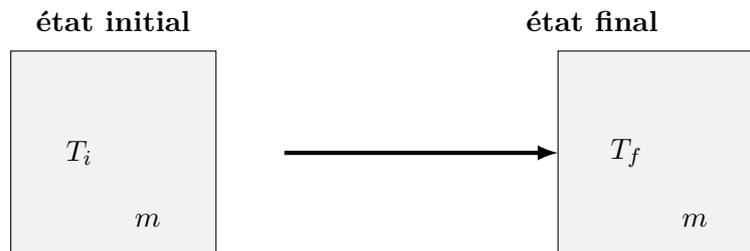
$$S^c = mc \left( \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{\alpha} - 1 \right] - \ln \frac{T_0}{T_f} \right)$$

5. Étudier  $S^c$  pour  $N \rightarrow +\infty$ . Commenter.

## Exercice 1 -

## ON MET LES TEMPÉRATURE EN KELVIN!!!

$\Sigma = \{\text{eau dans la casserole}\}$ , on applique le **Second Principe**



▷ Variation d'entropie :  $\Delta S = mc \ln \frac{T_f}{T_i}$

▷ Entropie échangée :  $S^e = Q/T_c$ .

🔥🔥🔥 **Attention !** la température est la température du milieu extérieur avec qui on échange le transfert thermique, ici celle de la plaque  $T_c = 300^\circ\text{C} = 573\text{K}!!$

Transfert thermique  $Q \Rightarrow$  **Premier Principe** (travail utile nul, enthalpie car phase condensée)

$$Q = mc(T_f - T_i) \Rightarrow S^e = mc \frac{T_f - T_i}{T_c}$$

▷ **SP** :  $S^c = \Delta S - S^e$  soit :

$$S^c = mc \left( \ln \frac{T_f}{T_i} - \frac{T_f - T_i}{T_c} \right)$$

On remarque que pour diminuer l'entropie créée, il faut diminuer  $T_c$ . Il arrive une valeur critique où  $S^c = 0$ , pour

$$T_c = \frac{T_f - T_i}{\ln T_f/T_i} = 325\text{K}$$

On remarque que cette transformations sera difficilement réalisable puisque  $T_c < T_f$  : l'eau finit plus chaude que la plaque qui la réchauffe.

## Exercice 2 - Utilisation des table thermodynamiques :

On lit les valeurs dans le tableau, on compare aux modèles théoriques diatomique ( $\gamma = 7/2$  et monoatomique ( $\gamma = 5/3$ ). Pour le dihydrogène, le diatomique marche bien mieux (surprise surprise).

## Chiffres significatifs :

La calculette affiche 13,2644. Que faut-il écrire sur sa copie ? Deux façon d'aborder le problème du nombre de chiffres significatifs.

▷ *Méthode rigoureuse* : on cherche dans l'énoncé, parmi les données qui nous ont permis de faire cette application numérique, le nombre **minimal** de chiffres significatifs. C'est le nombre à mettre dans notre résultat.

Exemple :  $\underbrace{5,64}_{\sim 3} \times \underbrace{54,352}_{\sim 5} = 306.54528 \Rightarrow 307$ , trois chiffres significatifs.

▷ *Méthode rapide* : on en met 2 ou 3!!

### Exercice 3 - Transformation réversible, spontanée ou impossible :

$\Sigma = \{ \text{la mode de gaz parfait} \}$

état initial	état final
gaz 1 $P_0$ $T_0$ $V_0$ $n_1$	gaz 1 $2P_0$ $T_0$ $V_0/2$ $n_1$

1. Les deux états initiaux et finaux sont les mêmes quelque soit la transformation : la variation d'énergie est la même !

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR(T_0 - T_0) = 0$$

2. On applique le **Premier Principe** pour chacun des chemins :

#### Chemin (a) :

- ▷ travail des forces de pression  $W_a = -nRT_0 \ln \frac{V_0/2}{V_0} = nRT_0 \ln 2$
- ▷ travail utile  $W' = 0$  (pas de précision)
- ▷ **PP** et transfert thermique :  $Q_a = -W_a = -nRT_0 \ln 2$ .

#### Chemin (b) : 🚫🚫🚫 **Attention !** pas d'enthalpie car (b) n'est pas isobare!!

- ▷ travail des forces de pression sur isobare (*via l'air*)  $W = -P_0(V_0/2 - V_0) = \frac{V_0}{2}P_0 = nR\frac{T_0}{2}$  et sur isochore  $W = 0$
- ▷ travail utile  $W' = 0$  (pas de précision)
- ▷ **PP** et transfert thermique :  $Q_b = -W_b = -nR\frac{T_0}{2}$ .

3. On tourne dans le sens des aiguille d'une montre : cycle moteur !

4. Même état initial et final  $\Rightarrow$  même variation d'entropie !

La température ne variant pas, on prend un couple de variables  $(T, \dots)$ . Comme l'énoncé nous donne  $(T, V)$  gardons  $(T, V)$  (mais on aurait pu prendre  $(T, P)$ ).

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_0}{T_0} + nR \ln \frac{V_0/2}{V_0} = -nR \ln 2$$

$\Delta S < 0$  : pas un problème ! C'est  $S^c$  qui doit être positive!!

5. Entropie créée sur (a)  $\Rightarrow$  **Second principe**

- ▷ Variation d'entropie :  $\Delta S = -nR \ln 2$
- ▷ Entropie échangée :  $S^e = \frac{Q}{T_0} = -nR \ln 2$
- ▷ **SP** et entropie créée :

$$S^c = \Delta S - S^e = 0$$

Le chemin (a) est réversible : c'est le cas d'une transformation isotherme au contact d'un thermostat à la même température que le système.

6. Entropie créée sur (b)  $\Rightarrow$  **Second principe**

- ▷ Variation d'entropie :  $\Delta S = -nR \ln 2$

▷ Entropie échangée :  $S^e = \frac{Q}{T_0} = -\frac{nR}{2}$

▷ **SP** et entropie créée :

$$S^c = \Delta S - S^e = nR \left( \frac{1}{2} - \ln 2 \right) < 0 \text{ car } 0.5 < \ln 2$$

Le chemin (b) est impossible et ce n'est pas évident à voir au premier coup d'œil.

#### Exercice 4 - Transformations d'un GP monoatomique :

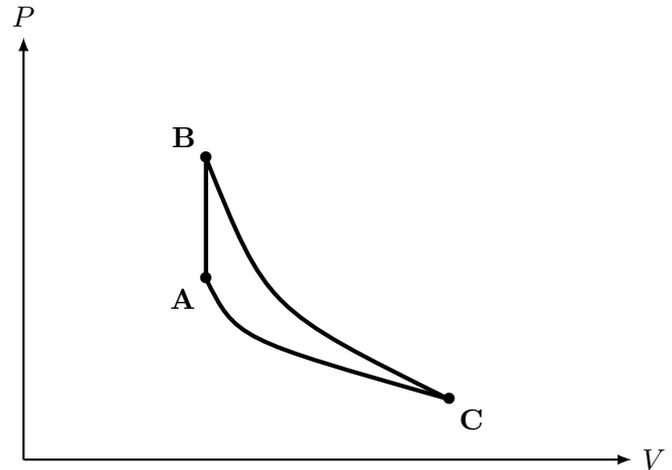
1.

▷ réchauffement isochore :  $T$  augmente à  $V$  fixe  
 $\Rightarrow P$  augmente

▷ adiabatique réversible  $\Rightarrow$  Laplace  $P \sim 1/V^\gamma$  :  
 pente forte

▷ isotherme  $P \sim 1/V$  : pente douce

*Astuce* : plus simple en partant de l'état A et en regardant où l'isotherme croise l'adiabatique réversible



Les méthodes et le déroulé de l'application du **PP** et **SP** ont été décrites en détail avant. Faites l'effort de conserver une rédaction propre et rigoureuse ! Je ne donne ici que les réponses **pas la rédaction** !

2. ▷ transformation (a)

$$\Delta U = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_1 - T_0) ; W = 0 ; Q = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_1 - T_0)$$

▷ transformation (b) : Laplace  $T_0 V_C^{\gamma-1} = T_1 V_0^{\gamma-1}$

$$\Delta U = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_0 - T_1) ; W = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_0 - T_1) ; Q = 0$$

▷ transformation (c)

$$\Delta U = 0 ; W = -nRT_0 \ln \frac{V_0}{V_C} = -nRT_0 \ln \left( \frac{T_0}{T_1} \right)^{1/(\gamma-1)} = -\frac{nRT_0}{\gamma - 1} \ln \frac{T_0}{T_1} ; Q = \frac{nRT_0}{\gamma - 1} \ln \frac{T_0}{T_1}$$

3. Toutes les transformations sont réversibles  $S^c = 0$

▷ transformation (a)

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_1}{T_0} ; S^e = \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{T_1 - T_0}{T_{ext}}$$

avec le second principe on en déduit que :  $T_{ext} = \frac{T_1 - T_0}{\ln \frac{T_1}{T_0}}$ .

▷ transformation (b)

$$\Delta S = 0 ; S^e = 0$$

▷ transformation (c)

$$\Delta S = nR \ln \left( \frac{T_0}{T_1} \right)^{1/(\gamma-1)} = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_0}{T_1} ; S^e = \frac{nRT_0}{\gamma - 1} \frac{\ln \frac{T_0}{T_1}}{T_{ext}}$$

avec le second principe on en déduit que :  $T_{ext} = T_0$ .

**Exercice 5 - Mélange de deux gaz parfaits :**

1. On étudie le système  $\Sigma = \{\text{gaz 1 et gaz 2}\}$ . Par équilibre thermique, à l'état final, les deux gaz ont la même température  $T_F$ .

On applique le **Premier Principe** :

- ▷ variation d'énergie interne  $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = \frac{nR}{\gamma_1 - 1} (T_f - T_0) + \frac{nR}{\gamma_2 - 1} (T_f - T_0)$
- ▷ travail des forces de pression  $W = 0$  car isochore
- ▷ travail utile  $W' = 0$
- ▷ pas de transfert thermique  $Q = 0$

$$\frac{nR}{\gamma_1 - 1} (T_F - T_0) + \frac{nR}{\gamma_2 - 1} (T_F - T_0) = 0 \Rightarrow T_F = T_0$$

2. On applique la loi des **GP** au mélange constitué de  $n + n$  moles de gaz :

$$P_F 2V_0 = 2nRT_F \Rightarrow P_F = P_0$$

3. Si on applique à chacun des deux gaz la loi des **GP**, on trouve :

$$P_1 = \frac{nRT_F}{2V_0} \text{ et } P_2 = \frac{nRT_F}{2V_0}$$

On trouve finalement  $P_1 = P_2 = P_F/2$ . On vient en réalité de calculer les **pressions partielles** des deux gaz. On retrouve bien que  $P_F = P_1 + P_2$ .

4. On applique le **Second Principe** :

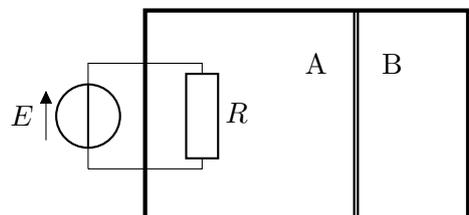
- ▷ Variation d'entropie :  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ .
- On choisit le couple  $(T, V)$  et on a :

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma_1 - 1} \ln \frac{T_F}{T_0} + nR \ln \frac{2V_0}{V_0} + \frac{nR}{\gamma_2 - 1} \ln \frac{T_F}{T_0} + nR \ln \frac{2V_0}{V_0} = 2nR \ln 2$$

- ▷ Entropie échangée : adiabatique donc  $S^e = 0$
  - ▷ **SP** :  $S^c = \Delta S - S^e = 2nR \ln 2 > 0$ , la transformation est irréversible à cause de la diffusion du gaz 1 dans le gaz 2 et inversement.
5. Si les deux gaz sont similaires,  $\gamma_1 = \gamma_2$  et on retrouverai exactement la même chose :  $S^c = 2nR \ln 2$ , la transformation est irréversible.  
Or c'est étrange puisqu'il suffit de replacer la paroi pour se retrouver dans la situation initiale .... C'est une limite de l'aspect macroscopique : en replaçant la paroi on ne retrouverai pas la situation initiale car ce ne serait pas **les mêmes molécules** qu'au début dans chaque compartiment.

**Exercice 6 - Transformations couplées :**

On prend comme système : **tout dans la boîte !!**  
 $\Sigma = \{ \text{gaz à droite ; gaz à gauche ; résistance} \}$  A l'équilibre les deux pressions sont égales mais pas les températures.  
 Par conservation du volume  $V_B + V_A = 2V_0$



état initial	état final
gaz 1 $P_0$ $T_0$ $V_0$ $n$	gaz 1 $2P_0$ $T_A$ $V_A$ $n$
gaz 1 $P_0$ $T_0$ $V_0$ $n$	gaz 1 $2P_0$ $T_B$ $2V_0 - V_A$ $n$

Sont pour le moment inconnus  $T_A$ ,  $T_B$  et  $V_A$ .

1. Adiabatique + Réversible : Loi de Laplace!!

$$P_0 V_0^\gamma = 2P_0 V_B^\gamma \Rightarrow V_B = 2^{-1/\gamma} V_0 \text{ et donc } T_B = 2P_0 V_B / nR = 2^{(\gamma-1)/\gamma} T_0$$

2. Avec  $V_B$  on trouve  $V_A = (2 - 2^{-1/\gamma})V_0$  et donc  $T_A = 2P_0 V_A / nR = 2(2 - 2^{-1/\gamma})T_0$ . On a alors 3 systèmes auxquels appliquer le **Premier Principe**

- ▷  $\Sigma_A = \{ \text{gaz dans le compartiment A} \}$
- ▷  $\Sigma_B = \{ \text{gaz dans le compartiment B} \}$
- ▷  $\Sigma = \{ \text{gaz dans les deux compartiments} \}$

Faisons le! On trouve alors (☛☛☛ **Attention!** à la rédaction lorsque vous le faites!!)

- ▷  $\Sigma_A : \frac{nR}{\gamma-1} (T_A - T_0) = W_A + R_1 I^2 \tau$
- ▷  $\Sigma_B : \frac{nR}{\gamma-1} (T_B - T_0) = W_B$
- ▷  $\Sigma : \frac{nR}{\gamma-1} (T_A + T_B - 2T_0) = R_1 I^2 \tau$

Il est impossible de calculer  $W_A$  et  $W_B$  car on ne connaît pas la nature des transformations **mais** on peut obtenir  $W_B$  avec le PP appliqué à  $\Sigma_B$

$$W_B = \frac{nR}{\gamma-1} \left( 2^{(\gamma-1)/\gamma} - 1 \right) T_0$$

Le travail  $W_B$  reçu par le compartiment de droite est le travail fourni par celui de gauche. Donc  $W_B = -W_A$  et alors

$$W_A = -\frac{nR}{\gamma-1} \left( 2^{(\gamma-1)/\gamma} - 1 \right) T_0$$

3. Avec le **PP** sur  $\Sigma$  on trouve :

$$\tau = \frac{nR}{(\gamma-1)R_1 I^2} (T_A + T_B - 2T_0) = \dots \text{ un peu de calculs } \dots = \frac{2nR}{(\gamma-1)R_1 I^2} T_0$$

**Astuce :**  $T_A + T_B = \frac{2P_0 V_A + 2P_0 V_B}{nR} = 4 \frac{P_0 V_0}{nR} = 4T_0.$

**Remarque :** On peut trouver le même résultat en appliquant **PP** au système  $\Sigma_A$  avec la valeur de  $W_A$ .

4. ▷ Pour le système  $\Sigma_B$  on trouve  $\Delta S = 0$  (adiabatique réversible  $\Rightarrow$  Laplace  $\Rightarrow$  isentropique) et  $S^e = 0$  (adiabatique).

▷ Pour le système  $\Sigma_A$  :

▷ Variation d'entropie  $\Delta S$  : on prend le couple  $(P, T)$  par simplicité des expressions (*il faut donc passer en premier lieu de  $S(T, V) \rightarrow S(T, P)$* )

$$\Delta S = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln 2(2 - 2^{-1/\gamma}) - nR \ln 2$$

▷ Entropie échangée : pas de transfert thermique :  $Q = 0$  donc  $S^e = 0$ .

**⚠ ⚠ ⚠ Attention ! Puissance électrique : travail utile ou transfert thermique**

l'énergie apportée par une résistance chauffante  $\mathcal{P}\Delta t$  doit être considéré comme :

▷ un travail si la résistance  $R$  fait partie du système

▷ un transfert thermique si la résistance  $R$  ne fait pas partie du système

Donc  $S^c = \Delta S = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln 2(2 - 2^{-1/\gamma}) - nR \ln 2$  Comme  $\gamma/(\gamma - 1) > 1$  et  $2 - 2^{1/\gamma} > 1$  alors  $S^c > 0$  : la transformation est irréversible pour le gaz de gauche.

**Exercice 7 - Contact thermique (\*) :**

Une masse  $m$  d'eau passe de la température initiale  $T_0 = 20^\circ\text{C}$  à la température finale  $T_f = 100^\circ\text{C}$ , par contacts successifs avec une suite de  $N$  sources de thermostat, de température  $T_i$ , étagées entre  $T_0$  et  $T_f$ . On prendra  $\frac{T_{i+1}}{T_i} = \alpha$  indépendant de  $i$ .

$\Sigma = \{ \text{masse } m \text{ d'eau} \}$

1. Variation d'entropie  $\Delta S = mc_{eau} \ln \frac{T_f}{T_0}$ .

2. Transformation de  $T_0 \rightarrow T_f$

▷ Variation d'entropie  $\Delta S = mc_{eau} \ln \frac{T_f}{T_0}$

▷ Entropie échangée  $S^e = Q/T_f$ .

Pour trouver  $Q$  on applique le **Premier Principe**  $Q = \Delta U = mc_{eau} (T_f - T_0)$ .

$$S^e = mc_{eau} \frac{T_f - T_0}{T_f}$$

▷ Entropie créée :  $S^c = \Delta S - S^e = mc_{eau} \underbrace{\left( \ln \frac{T_f}{T_0} - 1 + \frac{T_0}{T_f} \right)}_{\simeq 0,027}$

On a une entropie créée positive : la transformation est irréversible.

3. Cette fois ci l'entropie échangée comprend deux termes :

▷ celui de la transformation de  $T_0 \rightarrow T_1$ , au contact avec un thermostat  $T_1$

▷

▷ celui de la transformation de  $T_1 \rightarrow T_f$ , au contact avec un thermostat  $T_f$

Pour chacun on calcule  $Q$  puis  $S^e$  et on trouve :

▷ transformation de  $T_0 \rightarrow T_1$  :  $S_1^e = mc_{eau} \frac{T_1 - T_0}{T_1}$

▷ transformation de  $T_1 \rightarrow T_f$  :  $S_2^e = mc_{eau} \frac{T_f - T_1}{T_f}$

**Second Principe** :  $S^c = \Delta S + S_1^e + S_2^e$  soit :

$$S^c = mc_{eau} \underbrace{\left( \ln \frac{T_f}{T_0} - 1 + \frac{T_0}{T_1} - 1 + \frac{T_1}{T_f} \right)}_{\simeq 0,014}$$

On remarque que  $S^c$  est toujours positive **mais** que sa valeur diminue : en augmentant le nombre d'étapes on peut être faire tendre  $S^c$  vers 0 ...

4. Pour une étape de  $T_i \rightarrow T_{i+1}$ , on calcule l'entropie échangée :  $S_i^e = mc_{eau} \frac{T_{i+1} - T_i}{T_{i+1}} = mc_{eau} \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)$ .  
L'entropie totale changée est la somme de entropie échangée à chaque transformation :

$$S^e = \sum_i S_i^e = mc_{eau} \sum_i \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)$$

Avec le **SP**, on trouve :

$$S^c = \Delta S - S^e = mc_{eau} \left( \ln \frac{T_f}{T_0} - \sum_i \left[1 - \frac{1}{\alpha}\right] \right)$$

$$S^c = mc_{eau} \left( \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{\alpha} - 1 \right] - \ln \frac{T_0}{T_f} \right)$$

5. On peut écrire  $\frac{T_f}{T_0} = \frac{T_f}{T_N} \times \frac{T_N}{T_{N-1}} \times \dots \times \frac{T_{i+1}}{T_i} \times \dots \times \frac{T_1}{T_0}$  soit  $\frac{T_f}{T_0} = \alpha^N$  soit  $\alpha = \left(\frac{T_f}{T_0}\right)^{1/N}$ .

Donc :

$$\sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{\alpha} - 1 \right] - \ln \frac{T_0}{T_f} = \sum_{i=1}^N \left[ \left( \frac{T_0}{T_f} \right)^{1/N} - 1 \right] - \ln \frac{T_0}{T_f} = N \left( \left( \frac{T_0}{T_f} \right)^{1/N} - 1 \right) - \ln \frac{T_0}{T_f}$$