

Premier principe : bilans d'énergie

Donnée pour tous les exercices : constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Exercices

Exercice 1 : Transformation polytropique

[♦♦◊]

Une transformation polytropique est une transformation d'un gaz pour laquelle il existe un coefficient $k > 0$ tel que $PV^k = \text{cte}$ tout au long de la transformation. De telles transformations sont intermédiaires entre des adiabatiques et des isothermes, et se rencontrent en thermodynamique industrielles, par exemple lorsque le système réfrigérant ne permet pas d'éliminer tout le transfert thermique produit par une réaction chimique. On raisonnera à partir d'une transformation quasi-statique d'un gaz parfait.

Donnée : Pour un gaz parfait, $C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$ et $C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$.

1 - À quelles transformations connues correspondent les cas $k = 0$, $k = 1$ et $k = +\infty$?

2 - Calculer le travail des forces de pression pour un gaz subissant une transformation polytropique entre deux états (P_0, V_0, T_0) et (P_1, V_1, T_1) en fonction d'abord des pressions et des volumes puis dans un second temps des températures seulement.

3 - Montrer que le transfert thermique au cours de la transformation précédente s'écrit

$$Q = nR \left(\frac{1}{\gamma - 1} - \frac{1}{k - 1} \right) (T_1 - T_0).$$

4 - Analyser les cas $k = 0$, $k = 1$ et $k = +\infty$, et vérifier la cohérence avec l'analyse initiale.

5 - À quel type de transformation correspond le cas $k = \gamma$?

Exercice 2 : Comparaison entre transformations

[♦♦◊]

T_0, P_0
T, P, V

On considère un système composé d'une quantité de matière n de gaz parfait diatomique enfermée dans une enceinte. Cette enceinte est fermée par un piston de surface S et dont on négligera la masse, pouvant coulisser sans frottement. L'ensemble est situé dans l'atmosphère, dont on note T_0 et P_0 la température et la pression. On note I l'état initial. L'objectif est de comparer deux transformations du système : l'une brutale et l'autre lente.

Donnée : capacité thermique à volume constant $C_V = 5nR/2$.

Commençons par la transformation brutale : on lâche brusquement une masse M sur le piston, qui se stabilise en un état intermédiaire 1.

1 - Le meilleur modèle pour la transformation est-il isotherme ou adiabatique ? Peut-on en déduire un résultat sur la température T_1 ?

2 - Déterminer la pression P_1 .

3 - Établir le bilan énergétique de la transformation en explicitant chacun des termes.

4 - En déduire les caractéristiques T_1, P_1, V_1 de l'état 1.

On observe qu'en fait l'état 1 n'est pas un réel état d'équilibre : le piston continue de bouger, mais beaucoup plus lentement, jusqu'à atteindre l'état 2 qui est l'état final.

5 - Quel phénomène, négligé précédemment, est responsable de cette nouvelle transformation du système ?

6 - Déterminer les caractéristiques T_2, P_2, V_2 de l'état 2.

7 - Déterminer le travail reçu par le système, puis sa variation d'énergie interne et en déduire le transfert thermique reçu au cours de la transformation $1 \rightarrow 2$. En déduire le travail total et le transfert thermique total reçus au cours de la transformation brusque.

Comparons maintenant à une transformation lente : la même masse M est lâchée très progressivement sur le piston, par exemple en ajoutant du sable « grain à grain ».

8 - Comment qualifie-t-on une telle transformation ? Que peut-on en déduire sur la température du système au cours de la transformation ?

9 - Déterminer la pression dans l'état final et en déduire le volume. Commenter.

10 - Établir le bilan énergétique de la transformation en explicitant chaque terme. Comparer à la transformation brutale. Commenter.

Exercice 3 : Détente de Joule Gay-Lussac

[♦♦◊]

Le dispositif étudié dans cet exercice a été mis eu point au XIX^e siècle par Joule et Gay-Lussac en vue d'étudier le comportement des gaz. Deux compartiments indéformables aux parois calorifugées communiquent par un robinet initialement fermé. Le compartiment (1), de volume V_1 , est initialement rempli de gaz en équilibre à la température T_i . Le vide est fait dans le compartiment (2). Une fois le robinet ouvert, un nouvel équilibre s'établit, caractérisé par une température T_f du gaz.

1 - Montrer que cette détente est isoénergétique, c'est-à-dire que l'énergie interne du gaz ne varie pas au cours de la transformation. Cette propriété dépend-elle du gaz ?

2 - Déterminer la température T_f dans le cas où le gaz est parfait.

L'expérience est réalisée avec de l'argon, qui peut être efficacement modélisé par un gaz de van der Waals. L'équation d'état d'un tel gaz s'écrit

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

avec a et b deux constantes positives caractéristiques du gaz et son énergie interne vaut

$$U = nC_{Vm}T - \frac{na^2}{V}$$

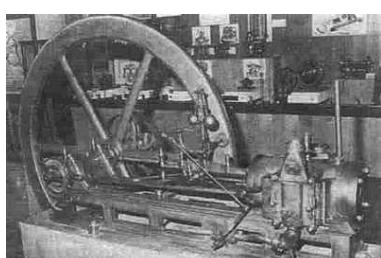
Les travaux de van der Waals sur le comportement microscopique des gaz ont été de première importance, et il en a été récompensé par le prix Nobel 1910. Pour l'argon, $C_{Vm} = 12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3 - Interpréter physiquement l'origine du terme de cohésion a et du volume exclu b . Nommer et interpréter la constante C_{Vm} .

4 - Expérimentalement, on observe que la température de l'argon diminue de 5,4 K au cours de la détente réalisée pour deux compartiments de volumes $V_0 = 1,0 \text{ L}$ et $n = 1,0 \text{ mol}$. En déduire la valeur du terme de cohésion a de l'argon.

Exercice 4 : Cycle de Lenoir

[♦♦◊]



Le cycle de Lenoir est un modèle idéalisé de cycle moteur à deux temps, introduit par Lenoir en 1860 pour décrire le fonctionnement du moteur à gaz qu'il avait mis au point l'année précédente. On raisonne sur l'air présent dans la chambre de combustion du moteur, modélisé par un gaz parfait. Après une phase d'admission d'air dans la chambre de combustion et le processus d'inflammation, l'air dans la chambre est caractérisé par $T_1 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_1 = 10 \text{ L}$ et $P_1 = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. À partir de cet état 1, l'air constitue un système fermé de quantité de matière n_0 . Le cycle qu'il subit se compose des étapes suivantes :

- ▷ $1 \rightarrow 2$: explosion isochore jusqu'à la pression P_2 ;
- ▷ $2 \rightarrow 3$: détente isotherme jusqu'à un volume $V_3 = 2V_1$;
- ▷ $3 \rightarrow 1$: compression isobare jusqu'à revenir au volume initial.

Les gaz brûlés sont ensuite évacués hors de la chambre de combustion, et un nouveau cycle démarre.

1 - On cherche à représenter le cycle dans le diagramme de Watt (P, V). Pour pouvoir définir les grandeurs d'état tout au long des transformations, on raisonne sur des transformations quasi-statique.

1.a - Déterminer l'équation d'une isotherme quasi-statique d'un gaz parfait dans le diagramme de Watt.

1.b - En déduire la représentation du cycle.

2 - Déterminer la température $T_2 = T_3$ à laquelle a lieu la détente. En déduire la pression maximale atteinte P_2 .

3 - Calculer le travail total *fourni* par le moteur au cours du cycle.

4 - Justifier sans calcul qu'entre le début et la fin du cycle $\Delta U = 0$. En déduire le transfert thermique reçu par le système. Quelle est la source de ce transfert ?

Remarque finale : un défaut majeur de ce modèle de cycle est la modélisation de la deuxième étape. Considérer la détente isotherme n'est pas l'hypothèse la plus pertinente, une modélisation adiabatique est plus conforme à la réalité.

Exercice 5 : Capacité thermique massique du cuivre

[♦◊◊]

Dans un calorimètre dont la valeur en eau vaut $\mu = 41 \text{ g}$, on verse 100 g d'eau. Une fois l'équilibre thermique atteint, la température mesurée est de 20 °C. On plonge alors un barreau métallique de cuivre de masse 200 g à une température initiale de 60 °C. À l'équilibre final, la température est de 30 °C. Déterminer la capacité thermique massique du métal.

La capacité thermique massique de l'eau vaut $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$. On suppose que toutes les capacités thermiques sont constantes dans le domaine de température considéré.

Exercice 6 : De la glace qui fond

[♦♦◊]

Dans un calorimètre aux parois calorifugées et de capacité thermique négligeable, on introduit une masse $m_{\text{liq}} = 1,00 \text{ kg}$ d'eau liquide initialement à $T_1 = 20^\circ\text{C}$. On y ajoute une masse $m_{\text{gl}} = 0,50 \text{ kg}$ de glace à $T_2 = 0^\circ\text{C}$. On suppose que la transformation se fait à pression constante $P_{\text{atm}} = 1 \text{ bar}$.

Données : enthalpie massique de fusion de l'eau $\Delta_{\text{fus}}h = 3,3 \cdot 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ et capacité thermique massique de l'eau liquide $c = 4,2 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

1 - On suppose qu'à l'état final l'eau est entièrement sous forme liquide. Déterminer sa température T_F . Conclure.

2 - On suppose maintenant qu'à l'état final l'eau est présente sous forme d'un mélange solide et liquide. Que peut-on dire sans calcul sur l'état final ? Déterminer la composition du mélange, c'est-à-dire la masse de chaque phase.

Exercice 7 : Détente isenthalpique dans une machine frigorifique

[♦♦◊]

Dans le détendeur d'une machine frigorifique à écoulement de fluide, un fluide frigorigène de type CFC (chlorofluorocarbone) se refroidit et se vaporise partiellement. Ce détendeur est supposé calorifugé, et ne contient aucune partie mobile, si bien que le fluide ne reçoit pas d'autre travail que celui des forces de pression qui assurent l'écoulement.

Le fluide y pénètre à la température T_1 et à la pression $P_1 = P_{\text{sat}}(T_1)$ égale à la pression de vapeur saturante du CFC à cette température. Le mélange qui sort du détendeur est à la température T_2 et à la pression $P_2 = P_{\text{sat}}(T_2)$. Cette transformation est représentée entre A et B dans le diagramme de Clapeyron ci-contre. Le volume massique du CFC est supposé constant le long de la courbe de saturation.

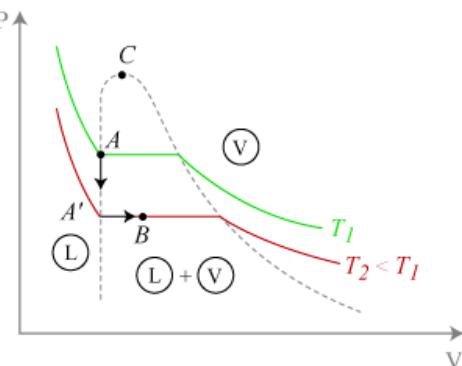
On raisonne sur un système fermé constitué d'une masse m de CFC traversant le détendeur.

1 - Déduire du premier principe que le passage au travers du détendeur est isenthalpique, c'est-à-dire que l'enthalpie du système ne varie pas.

2 - Déterminer la fraction x de CFC qui s'est vaporisée au cours de la détente. On pourra raisonner sur une transformation impliquant le point A' indiqué sur le diagramme de Clapeyron.

Données :

- ▷ $T_1 = 305 \text{ K}$, $T_2 = 280 \text{ K}$;
- ▷ enthalpie massique de vaporisation à T_2 : $\Delta_{\text{vap}}h = 200 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- ▷ capacité thermique du CFC liquide : $c = 1,32 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.



Résolution de problème

Pour aborder un exercice de type résolution de problème, il peut notamment être utile de faire un schéma modèle, d'identifier et nommer les grandeurs pertinentes, d'utiliser l'analyse dimensionnelle, de proposer des hypothèses simplificatrices, de décomposer le problème en des sous-problèmes simples, etc. Le candidat peut également être amené à proposer des valeurs numériques raisonnables pour les grandeurs manquantes ... et toutes les valeurs données ne sont pas forcément utiles. Le tout est évidemment à adapter à la situation proposée !

Exercice 8 : Combien de glaçons dans le jus de fruits ?

[♦◊◊]

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

Données : enthalpie massique de fusion de l'eau $\Delta_{\text{fus}}h = 3,3 \cdot 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ et capacité thermique massique de l'eau liquide $c = 4,2 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Premier principe : bilans d'énergie

Exercices

Exercice 1 : Transformation polytropique

- 1** ▷ $k = 0$ donne $P = \text{cte}$: transformation isobare ;
 ▷ $k = 1$ donne $PV = nRT = \text{cte}$ c'est-à-dire $T = \text{cte}$ car le système est fermé : transformation isotherme ;
 ▷ $k = +\infty$ donne $V = \text{cte}$ (si V n'est pas constant, une infime variation de volume a des effets infinis et la constante ne peut plus être gardée constante ... on peut aussi raisonner en passant au \ln), c'est-à-dire une isotherme.
- 2** Par définition, on a tout au long de la transformation $PV^k = P_0V_0^k$ donc $P = P_0(V_0/V)^k$. Si la transformation est quasi-statique, alors l'équilibre mécanique est atteint tout au long de la transformation et on peut supposer $P = P_{\text{ext}}$. Le travail reçu entre E_0 et E_1 vaut donc

$$W = - \int_{E_0 E_1} -PdV = - \int_{E_0 E_1} P_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^k dV = -P_0 V_0^k \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V^k} = -P_0 V_0^k \frac{V_1^{1-k} - V_0^{1-k}}{1-k}$$

ce qui donne finalement en utilisant la propriété polytropique ($P_0V_0^k = P_1V_1^k$) puis de gaz parfait

$$W = \frac{1}{k-1} (P_1V_1 - P_0V_0) = \frac{nR}{k-1} (T_1 - T_0).$$

- 3** Exprimons la variation d'énergie interne au cours d'une transformation polytropique. D'après le premier principe appliqué au gaz parfait,

$$\Delta U = W + Q.$$

Relions maintenant ΔU aux variables d'état. Comme le système est un gaz parfait, $\Delta U = C_V \Delta T = C_V(T_1 - T_0)$. Par identification des deux expressions,

$$Q = C_V \Delta T - \frac{nR}{k-1} \Delta T,$$

ce qui donne le résultat voulu en remplaçant C_V ,

$$Q = nR \left(\frac{1}{\gamma-1} - \frac{1}{k-1} \right) \Delta T.$$

- 4** Pour $k = 0$, on a identifié une transformation isobare. On a dans ce cas

$$Q = \frac{\gamma nR}{\gamma-1} \Delta T = C_P \Delta T$$

ce qui permet d'identifier avec

$$\Delta H = W_{\neq p} + Q = Q = C_P \Delta T$$

ce qui donne bien la relation connue pour un gaz parfait.

Pour $k = 1$, on a identifié une transformation isotherme. L'expression obtenue pour Q donne alors une forme indéterminée mathématiquement ($k-1=0$ et $\Delta T=0$), ce qui signifie que le système peut échanger n'importe quel transfert thermique sans que cela ne change sa température : c'est donc bien cohérent.

Pour $k \rightarrow \infty$, on a identifié une transformation isochore. On trouve dans ce cas

$$Q = C_V \Delta T \quad \text{d'où} \quad \Delta U = C_V \Delta T$$

ce qui est bien la relation connue pour un gaz parfait.

- 5** $k = \gamma$ donne $Q = 0$: la transformation est **adiabatique**.

Cette forme particulière est appelée **loi de Laplace**. Nous la retrouverons par la suite.

Exercice 2 : Comparaison entre transformations

1 La transformation étant brusque, on peut raisonnablement penser que les échanges thermiques n'ont pas le temps de se faire : **une modélisation adiabatique est la plus pertinente. On ne peut donc rien dire du tout** a priori sur la température dans le système.

2 Dans l'état 1, l'équilibre mécanique est atteint mais pas l'équilibre thermique. Le piston est soumis aux deux forces de pression et au poids de la masse M . En introduisant un axe z orienté vers le haut, son équilibre se traduit par

$$P_1 S \vec{e}_z - P_0 S \vec{e}_z - Mg \vec{e}_z = \vec{0} \quad \text{d'où} \quad P_1 = P_0 + \frac{Mg}{S}$$

3 Le système (thermodynamique) considéré est le gaz parfait contenu dans l'enceinte. Au cours de la transformation $I \rightarrow 1$, il reçoit un travail $W_{I \rightarrow 1}$ de la part du piston mais aucun transfert thermique car la transformation est adiabatique,

$$Q_{I \rightarrow 1} = 0.$$

La transformation qu'il subit est monobare : tout au long de cette transformation, la pression extérieure est celle exercée par le piston sur le gaz qui est constante (la masse M est déposée en bloc). Ainsi,

$$P_{\text{ext}} = P_0 + \frac{Mg}{S} \quad \text{d'où} \quad W_{I \rightarrow 1} = -P_{\text{ext}} \Delta V \quad \text{soit} \quad W_{I \rightarrow 1} = -\left(P_0 + \frac{Mg}{S}\right)(V_1 - V_0).$$

Comme le gaz est parfait, son énergie interne varie de

$$\Delta U_{I \rightarrow 1} = C_V \Delta T \quad \text{soit} \quad \Delta U_{I \rightarrow 1} = \frac{5}{2} n R (T_1 - T_0).$$

D'après le premier principe appliqué au système pendant la transformation $I \rightarrow 1$,

$$\Delta U_{I \rightarrow 1} = W_{I \rightarrow 1} \quad \text{donc} \quad \frac{5}{2} n R (T_1 - T_0) = -\left(P_0 + \frac{Mg}{S}\right)(V_1 - V_0)$$

4 La pression P_1 est déjà connue. Pour déterminer la température T_1 , on peut remplacer les volumes par $V_i = nRT_i/P_i$ dans l'expression du premier principe. On trouve alors

$$\frac{5}{2} n R (T_1 - T_0) = -n R P_1 \left(\frac{T_1}{P_1} - \frac{T_0}{P_0}\right) \quad \text{d'où} \quad T_1 = \frac{2}{7} \left(\frac{5}{2} + \frac{P_1}{P_0}\right) T_0$$

Le volume V_1 se déduit ensuite de la loi des gaz parfaits.

5 Les transferts thermiques entre le gaz contenu dans l'enceinte et l'extérieur au travers de la paroi de l'enceinte, sont responsables de cette transformation.

6 Dans l'état final, l'équilibre est complètement atteint. La condition d'équilibre thermique donne

$$T_2 = T_0.$$

Du point de vue de l'équilibre mécanique, rien n'a changé au cours de la transformation $1 \rightarrow 2$, donc

$$P_2 = P_1 = P_0 + \frac{Mg}{S}.$$

Enfin, le volume V_2 s'en déduit par la loi des gaz parfaits.

7 Le travail des forces de pression au cours de $1 \rightarrow 2$ se calcule comme précédemment,

$$W_{1 \rightarrow 2} = -\left(P_0 + \frac{Mg}{S}\right)(V_2 - V_1),$$

ainsi que la variation d'énergie interne qui se déduit d'une propriété de gaz parfait,

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = \frac{5}{2} nR(T_2 - T_1).$$

Le transfert thermique reçu s'obtient alors par

$$\begin{aligned} Q_{1 \rightarrow 2} &= \Delta U_{1 \rightarrow 2} - W_{1 \rightarrow 2} \\ &= \frac{5}{2} nR(T_2 - T_1) + \left(P_0 + \frac{Mg}{S} \right) (V_2 - V_1) \\ &= \frac{5}{2} nR(T_0 - T_1) + \left(P_0 + \frac{Mg}{S} \right) (V_2 - V_1) \\ &= -W_{I \rightarrow 1} + \left(P_0 + \frac{Mg}{S} \right) (V_2 - V_1) \\ &= \left(P_0 + \frac{Mg}{S} \right) (V_2 - V_0) \end{aligned}$$

Finalement, le travail total et le transfert thermique total reçus au cours de la transformation brusque valent

$$W_{\text{tot}} = W_{I \rightarrow 1} + W_{1 \rightarrow 2} = - \left(P_0 + \frac{Mg}{S} \right) (V_2 - V_0) \quad \text{et} \quad Q_{\text{tot}} = 0 + Q_{1 \rightarrow 2} = \left(P_0 + \frac{Mg}{S} \right) (V_2 - V_0)$$

On remarque alors évidemment que $W_{\text{tot}} + Q_{\text{tot}} = 0$, ce qui s'explique par le fait que dans l'état initial I et dans l'état final 2 le gaz est en équilibre thermique avec l'extérieur à la température T_0 . Comme l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température, il est logique de trouver

$$W_{\text{tot}} + Q_{\text{tot}} = \Delta U_{\text{tot}} = 0.$$

8 La transformation est **quasi-statique**. On peut supposer qu'elle laisse largement le temps aux échanges thermiques d'avoir lieu, si bien que l'équilibre thermique est atteint à tout instant. Par conséquent, on peut considérer la transformation **isotherme** : tout au long de la transformation, $T = T_0$.

9 Dans l'état final F , la masse placée sur le piston est exactement la même que dans le cas précédent. On en déduit

$$P_F = P_2 = P_0 + \frac{Mg}{S}$$

et comme par ailleurs $T_F = T_0 = T_2$ la loi des gaz parfaits donne $V_F = V_2$. Ainsi, **l'état final F de la transformation quasi-statique et le même que l'état final 2 de la transformation brusque**. Cela n'a rien d'étonnant : l'équilibre mécanique et thermique est établi dans les deux états 2 et F , et les contraintes imposées au système de l'extérieur (masse M sur le piston, pression extérieure P_0 et température T_0) sont les mêmes. Lorsque l'équilibre est atteint, les mêmes contraintes extérieures conduisent au même état final, quel que soit les détails de la transformation amenant le système dans cet état.

10 Comme la transformation est quasi-statique, à tout instant la pression P dans le gaz est égale à la pression P_{ext} imposée par le piston. Ainsi, le travail des forces de pression vaut

$$W \underset{\text{déf}}{=} \int_{IF} -P_{\text{ext}} dV \underset{\text{quasi-stat}}{=} - \int_{IF} P dV \underset{\text{iso}T \text{ GP}}{=} -nRT_0 \int_{V_I}^{V_F} \frac{dV}{V}$$

ce qui donne finalement

$$W = -nRT_0 \ln \frac{V_F}{V_I}$$

Par ailleurs, comme le système est constitué d'un gaz parfait, la variation d'énergie interne au cours de la transformation est nulle : l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de T et la transformation est isotherme. Enfin, le transfert thermique reçu par le gaz au cours de la transformation $I \rightarrow F$ se déduit du premier principe,

$$\Delta U = W + Q \quad \text{donc} \quad Q = -W \quad \text{soit} \quad Q = nRT_0 \ln \frac{V_F}{V_I}$$

On voit ainsi que les deux transformations ont les mêmes états initial et final, donc la même variation d'énergie interne, alors que les échanges d'énergie ne sont pas les mêmes.

Exercice 3 : Détente de Joule Gay-Lussac

Schéma de principe de la transformation figure 1.

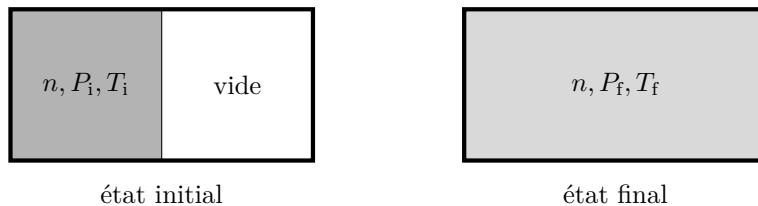


Figure 1 – Schéma de principe de la détente de Joule Gay-Lussac.

1 Considérons comme système le gaz contenu dans l'enceinte. Au cours de la détente, il ne reçoit pas de transfert thermique car l'enceinte est calorifugée. Il ne reçoit pas non plus de travail : comme la détente a lieu dans le vide il n'y a pas de force de pression exercée par l'extérieur sur le système. Je rappelle que les forces de pression intérieures ne sont pas à prendre en compte, le premier principe ne fait intervenir que les échanges d'énergie avec l'extérieur. Ainsi, d'après le premier principe,

$$\boxed{\Delta U = 0.}$$

2 Comme le gaz est parfait,

$$\Delta U = C_V \Delta T \quad \text{donc} \quad \Delta T = 0 \quad \text{c'est-à-dire} \quad \boxed{T_f = T_i.}$$

3 Le volume exclu b est simple à interpréter : il traduit qualitativement **l'effet du volume occupé par les atomes du gaz**, qui n'est donc pas accessible à leur mouvement. Le terme de cohésion traduit **l'existence de forces de van der Waals attractives** entre les atomes d'argon. Ces forces attractives ont pour effet une diminution de la pression au sein du gaz, ce que traduit bien l'équation d'état :

$$P_{\text{GP}} = P_{\text{vdW}} + \frac{an^2}{V^2} \quad \text{donc} \quad P_{\text{vdW}} = P_{\text{GP}} - \frac{an^2}{V^2} < P_{\text{GP}}.$$

Le coefficient C_{V_m} est la **capacité thermique molaire à volume constant** du gaz de van der Waals,

$$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{n,V} = nC_{V_m}.$$

4 Au cours de la détente,

$$\Delta U = nC_{V_m}(T_f - T_i) - an^2 \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right) = nC_{V_m} \Delta T + \frac{an^2}{2V_0} = 0$$

donc

$$\boxed{a = -\frac{2C_{V_m} \Delta T V_0}{n} = 0,13 \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}}$$

Exercice 4 : Cycle de Lenoir

1.a D'après l'équation d'état d'un gaz parfait,

$$PV = nRT \quad \text{d'où} \quad P = \frac{nRT}{V}.$$

Une isotherme d'un gaz parfait dans le diagramme de Watt est donc une hyperbole.

1.b Voir figure 2.

2 D'après la description du cycle (et le diagramme de Watt !), on peut déterminer les caractéristiques du point 3 :

$$V_3 = 2V_1 \quad \text{et} \quad P_3 = P_1$$

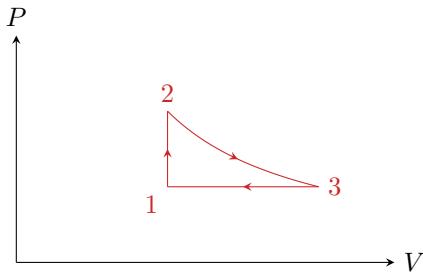


Figure 2 – Représentation du cycle de Lenoir dans le diagramme de Watt.

et comme le système est fermé on en déduit

$$T_3 = \frac{P_3 V_3}{nR} = \frac{P_3 V_3}{P_1 V_1} T_1 \quad \text{d'où} \quad T_3 = 2T_1 = 200^\circ\text{C}.$$

La pression P_2 se déduit également de l'équation d'état,

$$P_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = \frac{V_1 T_2}{V_2 T_1} P_1 \quad \text{donc} \quad P_2 = 2P_1 = 4 \cdot 10^5 \text{ Pa}.$$

[3] La seule possibilité d'estimer le travail fourni par le moteur est de raisonner à partir de transformations quasi-statiques, pour lesquelles $P_{\text{ext}} = P$ à tout instant. Le travail **fourni** est l'opposé du travail reçu et vaut donc

$$\begin{aligned} W_{\text{fourni}} &= + \int_{1 \rightarrow 2} P dV + \int_{2 \rightarrow 3} P dV + \int_{3 \rightarrow 1} P dV \\ &= 0 + \int_{V_2}^{V_3} \frac{nRT_2}{V} dV + \int_{3 \rightarrow 1} P_1 dV \\ &= nRT_2 \int_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V} + P_1 \int_{V_3}^{V_1} dV \\ &= nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_2} + P_1(V_1 - V_3) \\ &= 2nRT_1 \ln 2 - P_1 V_1 \end{aligned}$$

et en utilisant une dernière fois l'équation d'état des gaz parfaits,

$$W = (2 \ln 2 - 1) P_1 V_1 = 1,06 \cdot 10^3 \text{ J}.$$

Attention à orienter le cycle correctement, et à prendre les bornes des intégrales dans le bon sens. En particulier, la transformation 3 → 1 demande d'intégrer entre V_3 et V_1 .

[4] L'énergie interne est une fonction d'état, donc comme l'état initial et l'état final du cycle sont les mêmes,

$$\Delta U = U_1 - U_1 = 0.$$

D'après le premier principe, comme le système est au repos macroscopique,

$$\Delta U = W_{\text{reçu}} + Q \quad \text{donc} \quad Q = -W_{\text{reçu}} = W_{\text{fourni}} \quad \text{et} \quad Q = (2 \ln 2 - 1) P_1 V_1 = 1,06 \cdot 10^3 \text{ J}.$$

Exercice 5 : Capacité thermique massique du cuivre

Le système considéré est constitué du calorimètre, de l'eau qu'il contient et du barreau de cuivre. La transformation dans le calorimètre peut être considérée comme adiabatique, et comme il n'y a pas de travail fourni au système, le premier principe donne

$$\Delta H = Q + W_{\neq p} = 0.$$

Par additivité de l'enthalpie, la variation totale d'enthalpie est la somme de celles de l'eau, du calorimètre et du métal. Comme il s'agit de phases condensées changeant de température, on a

$$\Delta H = \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{calo}} + \Delta H_{\text{Cu}} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (T_F - T_{\text{eau}}) + \mu c_{\text{eau}} (T_F - T_{\text{eau}}) + m_{\text{Cu}} c_{\text{Cu}} (T_F - T_{\text{Cu}})$$

en décrivant le calorimètre par sa valeur en eau μ . Finalement,

$$c_{\text{Cu}} = \frac{(m_{\text{eau}} + \mu) c_{\text{eau}} (T_F - T_{\text{eau}})}{m_{\text{Cu}} (T_F - T_{\text{Cu}})} = 9,8 \cdot 10^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

Un raisonnement par une transformation auxilliaire en trois étapes est également possible, mais plus fastidieux, et surtout pas nécessaire ici.

Exercice 6 : De la glace qui fond

L'exercice est nettement plus rédigé que nécessaire. En particulier, les schémas synoptiques des transformations auxilliaires sont pratiques pour comprendre le raisonnement mais pas nécessaires sur une copie. On peut directement donner l'expression de ΔH obtenue pour la transformation auxilliaire.

Comme le calorimètre est calorifugé et que les systèmes n'y reçoivent aucun travail, alors d'après le premier principe,

$$\Delta H = W_{\neq p} + Q = 0$$

Les transformations dans le calorimètre sont donc isenthalpiques. Dans tout l'exercice, le système considéré est l'ensemble de l'eau contenue dans le calorimètre. Il s'agit bien d'un système fermé (masse constante), mais il n'est pas homogène.

1 Raisonnons à partir de la transformation (auxilliaire) décrite figure 3. Elle a même état initial et même état final que la transformation réelle, donc comme l'enthalpie est une fonction d'état, sa variation est la même au cours des deux transformations.

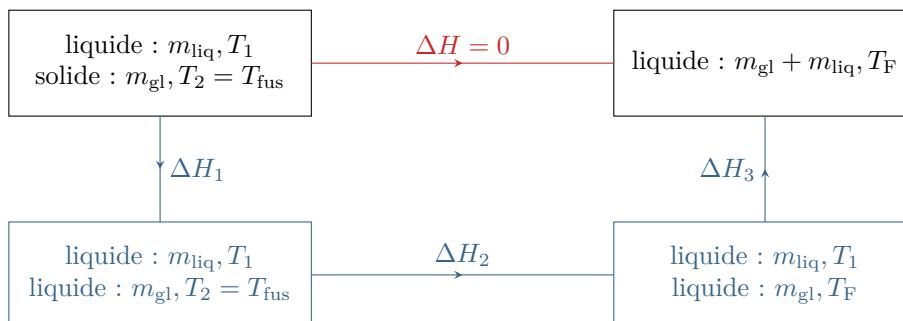


Figure 3 – Schéma synoptique de la transformation. Hypothèse où l'état final est complètement liquide.

Calculons les variations d'enthalpie étape par étape :

▷ Étape 1 : la totalité de la glace fond tout en restant à la température de fusion $T_1 = 0^\circ\text{C}$, le reste du système ne subit aucune transformation, donc

$$\Delta H_1 = m_{\text{gl}} \Delta_{\text{fus}} h ;$$

▷ Étape 2 : la masse d'eau juste fondue, liquide, passe de T_2 à T_F , le reste du système ne subit aucune transformation, donc

$$\Delta H_2 = m_{\text{gl}} c (T_F - T_2) ;$$

▷ Étape 3 : l'eau initialement liquide passe de T_1 à T_F , le reste du système ne subit aucune transformation, donc

$$\Delta H_3 = m_{\text{liq}} c (T_F - T_1) .$$

Ainsi, le bilan enthalpique global s'écrit

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

et donc

$$0 = m_{\text{gl}} \Delta_{\text{fus}} h + m_{\text{gl}} c (T_F - T_2) + m_{\text{liq}} c (T_F - T_1) .$$

On en déduit alors

$$T_F = \frac{m_{\text{gl}} c T_2 + m_{\text{liq}} c T_1 - m_{\text{gl}} \Delta_{\text{fus}} h}{(m_{\text{gl}} + m_{\text{liq}}) c} = 260 \text{ K} = -13^\circ\text{C} .$$

Il y a donc une contradiction : l'eau est supposée liquide, et pourtant à la température trouvée elle devrait être solide. **L'hypothèse d'eau complètement liquide est donc fausse.**

2 Si l'eau est présente à la fois sous forme liquide et solide, alors comme la transformation est monobare à pression atmosphérique, on connaît la température finale qui est l'unique température à laquelle une coexistence stable est possible,

$$T_F = T_{\text{fus}} = 0^\circ\text{C} .$$

La transformation auxilliaire sur laquelle on raisonne pour exprimer les variations d'enthalpie se compose de deux étapes, indiquées figure 4.

- ▷ Étape 1 : la totalité de l'eau liquide refroidit jusqu'à la température T_{fus} , le reste du système ne subit aucune transformation, donc

$$\Delta H_1 = m_{\text{liq}} c (T_{\text{fus}} - T_1) ;$$

- ▷ Étape 2 : une fraction x d'eau solide (masse xm_{gl}) passe à l'état liquide, le reste du système ne subit aucune transformation, donc

$$\Delta H_2 = x m_{\text{gl}} \Delta_{\text{fus}} h$$

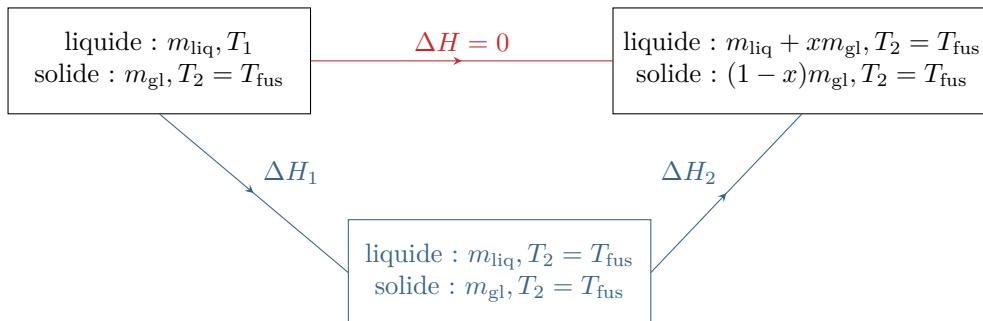


Figure 4 – Schéma synoptique de la transformation. Hypothèse où l'état final est une coexistence entre solide et liquide.

Le bilan enthalpique global s'écrit donc

$$\Delta H = 0 = m_{\text{liq}} c (T_{\text{fus}} - T_1) + x m_{\text{gl}} \Delta_{\text{fus}} h$$

soit

$$x = \frac{m_{\text{liq}} c (T_1 - T_{\text{fus}})}{m_{\text{gl}} \Delta_{\text{fus}} h} = 0,51 .$$

Cette valeur est physiquement acceptable : on en déduit que l'hypothèse est validée. Ainsi, dans l'état final, le calorimètre contient 1,25 kg d'eau liquide et 0,25 kg de glace, le tout à 0 °C.

Une hypothèse fausse se traduirait par une valeur de x négative ou supérieure à 1.

Attention à la cohérence physique des hypothèses lors de la construction de la transformation auxiliaire : si l'eau liquide refroidit, alors pour conserver l'enthalpie il faut nécessairement que de la glace fonde. Dans le cas où vous auriez supposé que l'eau refroidissait puis gelait, vous auriez abouti à une contradiction.

Exercice 7 : Détente isenthalpique dans une machine frigorifique

- 1 Au cours du passage au travers du détendeur, le fluide n'est soumis aux forces de pression d'entrée et de sortie. D'après le premier principe écrit en termes d'enthalpie appliqué au système défini dans l'énoncé,

$$\Delta H = W_{\neq p} + Q = 0 .$$

La transformation au travers du détendeur est bien isenthalpique.

- 2 La détente est isenthalpique, donc $\Delta H = H_B - H_A = 0$. Comme l'enthalpie est une fonction d'état, raisonnons à partir de la transformation suggérée par l'énoncé :

- ▷ sur l'étape $A \rightarrow A'$, la masse m de CFC liquide est refroidi à volume constant, donc

$$\Delta_{AA'} H = m c (T_2 - T_1)$$

- ▷ sur l'étape $A' \rightarrow B$, une masse xm de CFC liquide s'est vaporisée de façon isobare et isotherme, donc

$$\Delta_{A' \rightarrow B} = x m \Delta_{\text{fus}} h .$$

Finalement,

$$\Delta H = m c (T_2 - T_1) + x m \Delta_{\text{fus}} h = 0 \quad \text{d'où} \quad x = \frac{c(T_1 - T_2)}{\Delta_{\text{fus}} h} = 0,165 .$$

En toute rigueur, il faudrait ajouter au bilan enthalpique de la première étape un terme $-mv_L(P_2 - P_1)$ avec v_L le volume massique du liquide, mais l'influence de la pression sur une phase condensée est

| négligeable : dans le cas présent, un calcul tenant compte de ce terme conduit à $x = 0,167$.

Résolution de problème

Exercice 8 : Combien de glaçons dans le jus de fruits ?

Solution à rédiger.

Idée : transformation classique isobare avec fonte totale des glaçons et refroidissement du liquide. Les calculs ne posent pas de difficulté, par contre il faut expliciter les hypothèses (en particulier discuter les transferts thermiques avec l'air environnant qu'on néglige abusivement) et estimer numériquement la masse d'un glaçon et la masse de jus de fruit qu'on met dans un verre.