# BCPST
## 1re année

*Thierry Finot*
*Elsa Choubert*

PRÉPAS SCIENCES

COLLECTION DIRIGÉE PAR **BERTRAND HAUCHECORNE**

# PHYSIQUE CHIMIE

- Objectifs
- Cours résumé
- Méthodes
- Vrai/faux, erreurs classiques
- Exercices de base et d'approfondissement
- Résolutions de problèmes, activités numériques
- Sujets de concours (écrits, oraux)
- Corrigés détaillés et commentés

3e édition

NOUVEAUX PROGRAMMES !

ellipses

# Tableau périodique des éléments

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | **1** 1,008<br>H<br>hydrogène | | | | | | | | | | | | | | | | | **2** 4,0026<br>He<br>hélium |
| 2 | **3** 6,94<br>Li<br>lithium | **4** 9,0122<br>Be<br>béryllium | | | | | | | | | | | **5** 10,81<br>B<br>bore | **6** 12,011<br>C<br>carbone | **7** 14,007<br>N<br>azote | **8** 15,999<br>O<br>oxygène | **9** 18,998<br>F<br>fluor | **10** 20,180<br>Ne<br>néon |
| 3 | **11** 22,990<br>Na<br>sodium | **12** 24,305<br>Mg<br>magnésium | | | | | | | | | | | **13** 26,982<br>Al<br>aluminium | **14** 28,085<br>Si<br>silicium | **15** 30,974<br>P<br>phosphore | **16** 32,06<br>S<br>soufre | **17** 35,45<br>Cl<br>chlore | **18** 39,95<br>Ar<br>argon |
| 4 | **19** 39,098<br>K<br>potassium | **20** 40,078<br>Ca<br>calcium | **21** 44,956<br>Sc<br>scandium | **22** 47,867<br>Ti<br>titane | **23** 50,942<br>V<br>vanadium | **24** 51,996<br>Cr<br>chrome | **25** 54,938<br>Mn<br>manganèse | **26** 55,845<br>Fe<br>fer | **27** 58,933<br>Co<br>cobalt | **28** 58,693<br>Ni<br>nickel | **29** 63,546<br>Cu<br>cuivre | **30** 65,38<br>Zn<br>zinc | **31** 69,723<br>Ga<br>gallium | **32** 72,630<br>Ge<br>germanium | **33** 74,922<br>As<br>arsenic | **34** 78,971<br>Se<br>sélénium | **35** 79,904<br>Br<br>brome | **36** 83,798<br>Kr<br>krypton |
| 5 | **37** 85,468<br>Rb<br>rubidium | **38** 87,62<br>Sr<br>strontium | **39** 88,906<br>Y<br>yttrium | **40** 91,224<br>Zr<br>zirconium | **41** 92,906<br>Nb<br>niobium | **42** 95,95<br>Mo<br>molybdène | **43** (97)<br>Tc<br>technétium | **44** 101,07<br>Ru<br>ruthénium | **45** 102,91<br>Rh<br>rhodium | **46** 106,42<br>Pd<br>palladium | **47** 107,87<br>Ag<br>argent | **48** 112,41<br>Cd<br>cadmium | **49** 114,82<br>In<br>indium | **50** 118,71<br>Sn<br>étain | **51** 121,76<br>Sb<br>antimoine | **52** 127,60<br>Te<br>tellure | **53** 126,90<br>I<br>iode | **54** 131,29<br>Xe<br>xénon |
| 6 | **55** 132,91<br>Cs<br>césium | **56** 137,33<br>Ba<br>baryum | **57-71**<br>lanthanides<br>* | **72** 178,49<br>Hf<br>hafnium | **73** 180,95<br>Ta<br>tantale | **74** 183,84<br>W<br>tungstène | **75** 186,21<br>Re<br>rhénium | **76** 190,23<br>Os<br>osmium | **77** 192,22<br>Ir<br>iridium | **78** 195,08<br>Pt<br>platine | **79** 196,97<br>Au<br>or | **80** 200,59<br>Hg<br>mercure | **81** 204,38<br>Tl<br>thallium | **82** 207,2<br>Pb<br>plomb | **83** 208,98<br>Bi<br>bismuth | **84** (209)<br>Po<br>polonium | **85** (210)<br>At<br>astate | **86** (222)<br>Rn<br>radon |
| 7 | **87** (223)<br>Fr<br>francium | **88** (226)<br>Ra<br>radium | **89-103**<br>actinides<br>** | **104** (267)<br>Rf<br>rutherfordium | **105** (268)<br>Db<br>dubnium | **106** (269)<br>Sg<br>seaborgium | **107** (278)<br>Bh<br>bohrium | **108** (278)<br>Hs<br>hassium | **109** (282)<br>Mt<br>meitnerium | **110** (281)<br>Ds<br>darmstadtium | **111** (286)<br>Rg<br>roentgenium | **112** (285)<br>Cn<br>copernicium | **113** (286)<br>Nh<br>nihonium | **114** (290)<br>Fl<br>flérovium | **115** (290)<br>Mc<br>moscovium | **116** (293)<br>Lv<br>livermorium | **117** (294)<br>Ts<br>tennesse | **118** (294)<br>Og<br>oganesson |

*numéro atomique* — **78** 195,08 — *masse atomique relative (ou nombre de masse de l'isotope de durée de vie la plus longue) selon données 2021*
*symbole* — Pt
*nom* — platine

© Thierry FINOT

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| * | **57** 138,91<br>La<br>lanthane | **58** 140,12<br>Ce<br>cérium | **59** 140,91<br>Pr<br>praséodyme | **60** 144,24<br>Nd<br>néodyme | **61** (145)<br>Pm<br>prométhium | **62** 150,36<br>Sm<br>samarium | **63** 151,96<br>Eu<br>europium | **64** 157,25<br>Gd<br>gadolinium | **65** 158,93<br>Tb<br>terbium | **66** 162,50<br>Dy<br>dysprosium | **67** 164,93<br>Ho<br>holmium | **68** 167,26<br>Er<br>erbium | **69** 168,93<br>Tm<br>thulium | **70** 173,05<br>Yb<br>ytterbium | **71** 174,97<br>Lu<br>lutécium |
| ** | **89** (227)<br>Ac<br>actinium | **90** 232,04<br>Th<br>thorium | **91** 231,04<br>Pa<br>protactinium | **92** 238,03<br>U<br>uranium | **93** (237)<br>Np<br>neptunium | **94** (244)<br>Pu<br>plutonium | **95** (243)<br>Am<br>américium | **96** (247)<br>Cm<br>curium | **97** (247)<br>Bk<br>berkélium | **98** (251)<br>Cf<br>californium | **99** (252)<br>Es<br>einsteinium | **100** (257)<br>Fm<br>fermium | **101** (258)<br>Md<br>mendélévium | **102** (259)<br>No<br>nobélium | **103** (266)<br>Lr<br>lawrencium |

PRÉPAS SCIENCES
collection dirigée par Bertrand Hauchecorne

# Physique-Chimie
# BCPST - 1re année

## 3e édition

NOUVEAUX PROGRAMMES

Thierry FINOT
*professeur à l'école SPEIT (Shanghai) et au lycée Lavoisier (Paris)*

Elsa CHOUBERT
*professeure au lycée Stanislas (Cannes)*

avec la contribution de

Camille BONOMELLI
*chercheuse à l'université d'Oxford*

Viviane CAMPOMAR
*professeure au lycée Henri IV (Paris)*

Sébastien FAYOLLE
*professeur au lycée Gustave Eiffel (Bordeaux)*

David LEGRAND
*professeur au lycée Sainte Marie (Caen)*

Nicolas TANCREZ
*professeur au lycée Saint Louis (Paris)*

ellipses

COLLECTION
**PRÉPAS SCIENCES**

Retrouvez tous les titres de la collection et des extraits sur www.editions-ellipses.fr

*Un étudiant n'est pas un sac que l'on remplit mais une bougie que l'on enflamme.*

Vladimir Arnold, mathématicien russe.

*Les notices culturelles « un scientifique » et « un peu d'histoire »*
*des pages de titre des chapitres ont été rédigées par Bertrand Hauchecorne.*

ISBN 9782340-048553
© Ellipses Édition Marketing S.A., 2021
8/10 rue la Quintinie 75015 Paris

DANGER LE PHOTOCOPILLAGE TUE LE LIVRE

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5.2° et 3°a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).
Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

www.editions-ellipses.fr

# Avant-propos

**Réussir en classes préparatoires** nécessite d'assimiler rapidement un grand nombre de connaissances, mais surtout de savoir les utiliser, à bon escient, et les rendre opérationnelles au moment opportun. Bien sûr, l'apprentissage du cours de votre professeur jour après jour est indispensable. Cependant, on constate que pour beaucoup, c'est loin d'être suffisant. Combien d'entre vous ont bien appris leur cours et pourtant se trouvent démunis lors d'un devoir, et plus grave, le jour du concours.

Cette collection a été conçue pour répondre à cette difficulté. Suivant scrupuleusement le programme, chaque ouvrage est scindé en chapitres, dont chacun correspond, en gros, à une semaine de cours. Leur structure est identique pour chaque niveau, en physique-chimie comme en mathématiques.

**Le résumé de cours** est là pour vous remettre en mémoire tous les résultats à connaître. Sa relecture est indispensable avant un devoir, le passage d'une colle relative au thème traité et lors des révisions précédant les concours. Ils sont énoncés sans démonstration.

**La partie « méthodes »** vous initie aux techniques utiles pour résoudre les exercices classiques. Complément indispensable du cours, elle l'éclaire et l'illustre.

**La partie « vrai/faux »** permet de tester votre recul par rapport au programme et de vous révéler les mauvais réflexes à rectifier. Son corrigé est l'occasion de mettre en garde contre des **erreurs classiques**.

**Les exercices** sont incontournables pour assimiler le programme et pour répondre aux exigences du concours. Des **indications**, que les meilleurs pourront ignorer, permettront de répondre aux besoins de chacun, selon son niveau. Les **corrigés** sont rédigés avec soin et de manière exhaustive.

Ainsi l'ouvrage de physique-chimie comme celui de maths vous accompagneront tout au long de l'année et vous guideront dans votre cheminement vers **la réussite aux concours**.

Bertrand Hauchecorne

# Sommaire


| | | |
|---|---|---|
| 1. | Description d'un système thermodynamique | 1 |
| 2. | Premier principe de la thermodynamique | 25 |
| 3. | Propagation d'une onde | 61 |
| 4. | Lois de l'électrocinétique – Régime continu | 89 |
| 5. | Atomes et classification périodique | 117 |
| 6. | Molécules et ions | 137 |
| 7. | Identification des familles organiques | 169 |
| 8. | Isomérie en chimie organique | 207 |
| 9. | État et évolution d'un système chimique | 243 |
| 10. | Réactions acido-basiques | 273 |
| 11. | Réactions d'oxydo-réduction | 317 |
| 12. | Cinématique du point | 369 |
| 13. | Principes de la dynamique | 387 |
| 14. | Interactions entre entités chimiques | 423 |
| 15. | Cinétique chimique macroscopique | 451 |
| 16. | Mécanismes réactionnels | 491 |
| 17. | Transformations en chimie organique | 529 |
| 18. | Addition électrophile sur une liaison C=C | 557 |
| 19. | Substitution nucléophile | 583 |
| 20. | Addition nucléophile | 613 |
| 21. | Circuit linéaire du premier ordre | 661 |
| 22. | Machines thermiques | 685 |
| 23. | Statique des fluides | 721 |
| 24. | Transport de matière diffusif | 743 |
| | Index | 765 |

Chapitre 1

# Description d'un système thermodynamique

UN SCIENTIFIQUE



Après une passion pour les mathématiques, **William Thomson** (1824-1907), se tourne vers la physique, d'abord l'électricité puis la thermodynamique dont il énonce en 1850 le deuxième principe, indépendamment de Rudolf Clausius. Passionné de tout, il décrit les vagues du sillage d'un navire, étudie les marées, invente le galvanomètre à cadre mobile. Il est aussi connu sous le nom de Lord Kelvin suite à son anoblissement, nom qui est donné à l'échelle de température qu'il a introduite.

### Un peu d'histoire

En 1846, William Thomson consulte par hasard un article de Clapeyron dans lequel celui-ci présente un diagramme représentant un cycle de Carnot idéal. Le jeune physicien écossais est séduit par la logique de cette présentation, qui lui inspire l'échelle de température absolue.

Faute d'avoir été publiés, les travaux de Carnot sur la conservation de l'énergie étaient inconnus de James Joule en 1840 lorsque le savant anglais expérimente les effets calorifiques du passage d'un courant dans un circuit ; il en déduit que la chaleur produite par unité de temps est proportionnelle au carré de l'intensité du courant. Peu après, en 1847, Helmholtz présente un mémoire dans lequel il énonce le principe de conservation de l'énergie. En 1850, Rudolf Clausius démontre que la production d'énergie mécanique correspond à la destruction de la même quantité de chaleur.

# Objectifs

## Ce qu'il faut connaître

- Les différentes échelles de description d'un système
- La différence entre système ouvert, fermé et isolé
- Les propriétés respectives des grandeurs extensives et intensives
- La notion d'équilibre thermodynamique
- Les hypothèses du modèle du gaz parfait et son équation d'état
- Le modèle de la phase condensée idéale
- Le diagramme d'équilibre $(P,T)$, le point triple et le point critique
- Le diagramme de Clapeyron $(P,v)$ pour l'équilibre liquide-gaz

## Ce qu'il faut savoir faire

- Exploiter l'équation d'état du gaz parfait pour décrire le comportement d'un gaz
- Analyser un diagramme de phases expérimental $(P,T)$
- Positionner les différentes phases d'un corps pur dans les diagrammes $(P,T)$ et $(P,v)$
- Déterminer la composition d'un mélange diphasé en un point du diagramme de Clapeyron $(P,v)$

# ■■ Résumé de cours

## ■ Différentes échelles de description d'un système

### ❑ Libre parcours moyen

Dans un solide, les atomes vibrent légèrement autour de positions fixes. Dans un fluide (liquide ou gaz), les molécules sont libres de se déplacer. On appelle **libre parcours moyen** $\ell_p$ la distance moyenne parcourue par les molécules d'un fluide entre deux chocs successifs. Dans un liquide, $\ell_p$ est de l'ordre du diamètre moléculaire, soit $\ell_p \sim 10^{-10}$ m . Dans un gaz à pression et température ambiantes, il est de plusieurs centaines de fois leur taille, soit $\ell_p \sim 10^{-7}$ m .

### ❑ Échelles microscopique, mésoscopique et macroscopique

− Une longueur de l'ordre du libre parcours moyen $\ell_p$ caractérise l'**échelle microscopique**. Un volume de l'ordre de $\ell_p^3$ ne contient que quelques molécules ; celles-ci entrant et sortant sans cesse du volume, leur nombre présente de fortes fluctuations relatives.

− L'**échelle macroscopique** correspond à la taille $L$ des objets de notre quotidien ($L \sim 10^{-2}$ à 1 m ). Un volume de l'ordre de $L^3$ contient un nombre de molécules de l'ordre du nombre d'Avogadro ($10^{23}$).

− L'**échelle mésoscopique** est une échelle intermédiaire entre les deux précédentes, soit $\boxed{\ell_p \ll \ell \ll L}$. Un volume $\mathrm{d}\tau$ de l'ordre de $\ell^3$ est assez petit à l'échelle macroscopique pour pouvoir être considéré comme quasi ponctuel, mais il contient assez de molécules pour que leur nombre ait des fluctuations faibles : la notion de moyenne statistique a un sens à cette échelle.

### ❑ Système thermodynamique

On appelle **système** une portion de matière séparée du **milieu extérieur** par une frontière (fictive ou matérielle). La réunion du système et de son milieu extérieur constitue l'**Univers**. Si le système est constitué d'un trop grand nombre de particules pour qu'une description microscopique de celui-ci soit envisageable, il est qualifié de **thermodynamique**.

En fonction de la nature des échanges entre le système et le milieu extérieur, on distingue :
− les systèmes **isolés** qui n'échangent ni matière ni énergie avec le milieu extérieur ;
− les systèmes **fermés** qui échangent de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur ;
− les systèmes **ouverts** qui échangent matière et énergie avec le milieu extérieur.

### ❑ État microscopique et état macroscopique

− On peut imaginer caractériser un système par l'état individuel de tous ses constituants : position et quantité de mouvement de chaque particule dans un formalisme classique, nombres quantiques dans un formalisme quantique. On parle alors d'**état microscopique** (ou **microétat**).

− Le système peut aussi être décrit à l'aide de grandeurs accessibles à notre échelle (voir paragraphe suivant). On parle alors d'**état macroscopique** (ou **macroétat**).

− À un macroétat donné correspond en général un grand nombre de microétats.

# ■ Grandeurs d'état et équilibre thermodynamique

## ❑ Grandeurs d'état

Les propriétés à notre échelle d'un système thermodynamique peuvent être décrites à l'aide d'un petit nombre de grandeurs macroscopiques, appelées **grandeurs d'état**. Pour les gaz, les liquides et les solides, on utilise généralement :

– la **quantité de matière** $n$, dont l'unité SI est la mole (mol) ;
– la **pression** $P$, dont l'unité SI est le pascal (Pa) ;
– le **volume** $V$, dont l'unité SI est le mètre cube ($m^3$) ;
– la **température** (absolue) $T$, dont l'unité SI est le kelvin (K).

La température Celsius $\theta$, en degrés Celsius (°C), est définie par $\theta = T - T_0$ avec $T_0 = 273{,}15\,\text{K}$.

La pression est la force exercée par un fluide par unité de surface (voir chapitre **23**) ; elle traduit, à l'échelle macroscopique, les *chocs* des particules microscopiques sur la surface.

La température traduit, à l'échelle macroscopique, l'énergie cinétique d'agitation thermique des particules microscopiques.

## ❑ Variables, équations et fonctions d'état

Les grandeurs d'état indépendantes, et en nombre suffisant, choisies pour décrire l'état macroscopique d'un système sont appelées **variables d'état** ; les autres grandeurs d'état, exprimées en fonction des variables d'état, sont alors qualifiées de **fonctions d'état**.

Pour un corps pur de quantité $n$ fixée, on choisira deux variables d'état parmi $P$, $V$ et $T$, et la troisième leur est liée par une **équation d'état**.

⇨ **Méthode 1.1. Passer de l'équation d'état molaire à l'équation d'état extensive**

## ❑ Extensivité ou intensivité des grandeurs d'état

– Une grandeur **extensive** est relative à un système entier, elle constitue un stock contenu dans le système. Elle est additive lors de la réunion de deux systèmes. Exemples : quantité de matière, volume, masse…

– Une grandeur **intensive** est définie en chaque point $M$ d'un système, elle décrit une propriété locale. Exemples : pression, température, concentration…

Un système dont les grandeurs intensives ont même valeur en tout point est dit **homogène**.

– Le rapport de deux grandeurs extensives (éventuellement sous la forme d'une dérivée) est une grandeur intensive.

## ❑ Équilibre thermodynamique

Un système est en **équilibre thermodynamique** lorsque ses variables d'état sont définies et constantes au cours du temps et que tout échange de matière et d'énergie avec le milieu extérieur a cessé. L'existence d'un état d'équilibre thermodynamique impose notamment la valeur de certaines variables d'état :

− en présence d'une paroi mobile ou déformable, égalité des pressions $P$ à l'intérieur et $P_{\text{ext}}$ à la frontière extérieure du système (**équilibre mécanique**) ;

− en présence d'une paroi diatherme, égalité des températures $T$ à l'intérieur et $T_{\text{ext}}$ à l'extérieur du système (**équilibre thermique**).

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

Hors équilibre, les grandeurs d'état ne sont pas forcément toutes définies.

# ■ Gaz parfait

### ❑ Hypothèses constitutives du modèle du gaz parfait

À l'échelle microscopique, un gaz est considéré comme parfait quand on peut négliger les interactions entre ses molécules. En distinguant les interactions à courte et longue portée, on obtient le jeu d'hypothèses suivant :

- les particules ont un volume propre nul ;
- les particules n'ont pas d'interactions attractives entre elles.

### ❑ Équation d'état

L'équation d'état d'un gaz parfait est : $\boxed{PV = nRT}$

où $R = 8{,}314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$ est la constante des gaz parfaits.

On en déduit l'expression de la masse volumique $\rho = \dfrac{m}{V}$ dans ce modèle : $\rho = \dfrac{PM}{RT}$.

### ❑ Validité du modèle pour les gaz réels

Pour des faibles valeurs de $P$ ou des faibles concentrations $n/V$, le produit $PV$ pour tout gaz réel tend vers la valeur prédite par l'équation des gaz parfaits : $PV \xrightarrow[P\to 0 \text{ ou } n/V\to 0]{} nRT$.

# ■ Phase condensée

On appelle **phase condensée** un liquide ou un solide. Ces corps sont très peu compressibles (leur volume varie très peu avec la pression) et peu dilatables (leur volume varie peu avec la température) par rapport aux gaz.

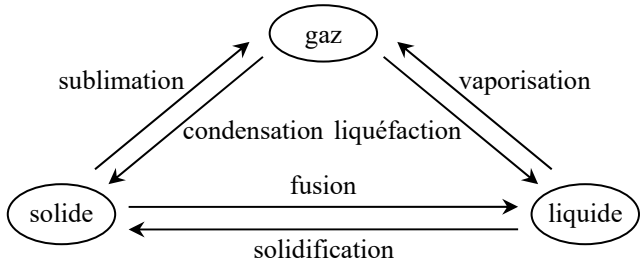
Dans le modèle de la phase condensée **incompressible et indilatable**, ou **phase condensée idéale**, leur équation d'état est : $\boxed{V = \text{cte}}$.

# ■ Corps pur diphasé

### ❑ Phases, transitions de phase et équilibre

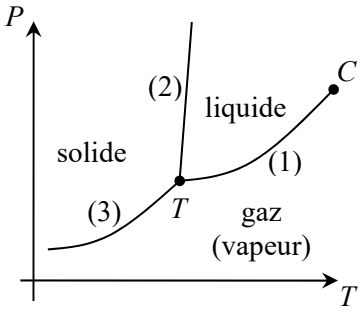
On appelle **phase** toute partie d'un système thermodynamique dans laquelle les paramètres intensifs sont des fonctions continues de l'espace.

Un corps pur peut se présenter sous différentes phases usuelles (on dit aussi *états*) : solide, liquide, gaz (ou vapeur). Quand il passe d'une phase à l'autre, il y a **transition de phase** (ou *changement de phase* ou encore *changement d'état*). Les transitions de phase usuelles ont un nom traditionnel.



### ❑ Description dans le diagramme d'équilibre (*P*, *T*)

Un corps pur en équilibre sous deux phases est un système monovariant (une seule variable intensive indépendante). Dans un diagramme $(P,T)$, un tel équilibre correspond donc à une courbe $P = f(T)$. Les différentes courbes d'équilibre délimitent les domaines d'existence du corps pur sous l'une des phases liquide, solide ou gaz.




(1) est la **courbe de vaporisation** (équilibre liquide/gaz). La pression d'équilibre entre liquide et gaz à la température *T* est appelée **pression de vapeur saturante** $P = P_{\text{sat}}(T)$.

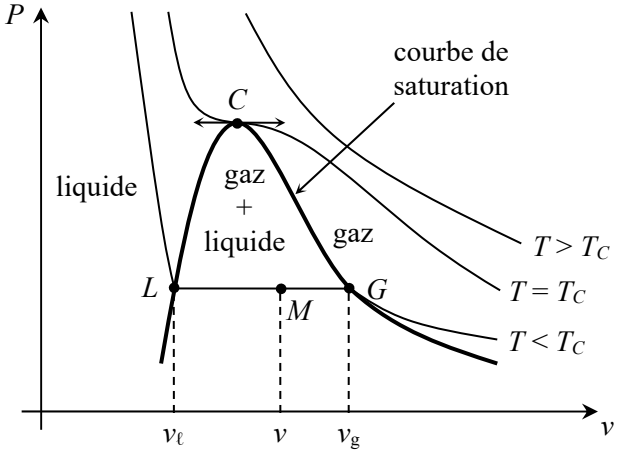
Cette courbe se termine au **point critique** *C*, au-delà duquel la distinction entre état gazeux et état liquide n'existe plus ; on parle alors de **fluide supercritique**.

(2) est la **courbe de fusion** (équilibre liquide/solide). Elle est quasi verticale, de pente positive pour la plupart des corps mais négative pour l'eau.

(3) est la **courbe de sublimation** (équilibre solide/gaz).

Le point d'intersection de ces trois courbes est le **point triple** *T*. En ce point, le corps pur est en équilibre sous ses trois phases, la pression et la température sont fixées (pour un corps donné).

### ❑ Description de l'équilibre liquide-gaz en diagramme (*P*, *v*)




#### Courbe de saturation

Elle comporte deux parties :

− La **courbe d'ébullition**, à gauche du point critique *C*, est l'ensemble des points *L* pour lesquels le liquide est saturant (apparition de la première bulle de gaz).

− La **courbe de rosée**, à droite du point critique *C*, est l'ensemble des points *G* pour lesquels le gaz est saturant (apparition de la première goutte de liquide).

#### Isothermes d'Andrews

− Une courbe isotherme $T < T_C$ possède un palier dans la zone de coexistence du liquide et du gaz. En effet, à température *T* fixée, la pression à l'équilibre liquide-gaz est égale à la pression de vapeur saturante $P = P_{\text{sat}}(T)$. De plus, la pente d'une isotherme dans la zone où le système est gazeux est beaucoup plus faible que sa pente dans la zone où le système est liquide : la

compressibilité des gaz (variation de $v$ sous l'effet d'une variation de $P$) est beaucoup plus élevée que celle des liquides.

− L'isotherme $T = T_C$, appelée *isotherme critique*, présente un point d'inflexion à tangente horizontale au point critique $C$.

− Une isotherme $T > T_C$ ne possède pas de palier, car il n'y a plus de transition liquide-gaz.

### Titres massiques

Pour un état diphasé, on appelle $\boxed{x_{\text{g}} = \dfrac{m_{\text{g}}}{m}}$ le **titre massique en gaz** (ou en vapeur) et $x_\ell = \dfrac{m_\ell}{m}$ le titre massique en liquide : ils vérifient $x_\ell + x_{\text{g}} = 1$.

L'état du système correspondant à un point $M$ sur un palier isotherme (correspondant à un volume massique moyen $v$), les proportions en liquide et en gaz sont données par les relations de proportionnalité :

$$\boxed{x_{\text{g}} = \frac{v - v_\ell}{v_{\text{g}} - v_\ell} = \frac{LM}{LG}} \text{ et } x_\ell = 1 - x_{\text{g}} = \frac{MG}{LG}.$$

⇨ **Méthode 1.2. Déterminer la composition d'un système pouvant être liquide ou gazeux**

# ■■ Méthodes

## ■ Comment passer de l'équation d'état molaire à l'équation d'état pour une quantité quelconque de fluide ?

### ❑ Méthode 1.1. Passer de l'équation d'état molaire à l'équation d'état extensive

Remplacer le volume molaire par son expression en fonction de $V$ et $n$ : $V_{\mathrm{m}} = V/n$.
L'équation d'état obtenue est alors celle d'une quantité quelconque $n$ de fluide.

⇨ Exercices 1.4, 1.5

Par exemple, pour un gaz réel de Dieterici : $P(V_{\mathrm{m}} - b) = RT \exp\left(-\dfrac{a}{RTV_{\mathrm{m}}}\right)$.

On remplace $V_{\mathrm{m}}$ par son expression en fonction de $V$ et $n$ : $P\left(\dfrac{V}{n} - b\right) = RT \exp\left(-\dfrac{a}{RTV/n}\right)$.

En reformulant, on obtient l'équation d'état pour $n$ moles : $P(V - nb) = nRT \exp\left(-\dfrac{na}{RTV}\right)$.

## ■ Comment déterminer l'état final d'un système pouvant exister sous phase liquide ou gazeuse ?

### ❑ Méthode 1.2. Déterminer la composition d'un système pouvant être liquide ou gazeux

Quand on cherche à déterminer l'état final d'un corps pur à la fin d'une transformation, connaissant sa température finale, s'il est susceptible d'exister sous forme de gaz ou de liquide on peut faire trois hypothèses différentes.

− Si on suppose que toute la masse m du corps pur étudié est sous forme de gaz dans l'enceinte de volume V, on calcule alors la pression $P = \dfrac{mRT}{MV}$ dans l'hypothèse du gaz parfait. Cette hypothèse est la bonne si on trouve $P < P_{\mathrm{sat}}(T)$ : la pression calculée est alors effectivement celle du gaz. En revanche si on trouve $P > P_{\mathrm{sat}}(T)$, ce qui est impossible, il faut changer d'hypothèse.

− Si on suppose que le système est diphasé (une partie de la masse sous forme de liquide, l'autre sous forme de gaz), alors automatiquement la pression du gaz est

égale à $P_{\text{sat}}(T)$ à l'équilibre. On détermine alors la composition du système à l'équilibre en calculant le titre massique en gaz $x_{\text{g}}$ avec la relation de proportionnalité sur le palier de changement d'état : $x_{\text{g}} = \dfrac{v - v_\ell}{v_{\text{g}} - v_\ell}$. Cette hypothèse est la bonne si on trouve $0 < x_{\text{g}} < 1$.

– Si aucune des deux hypothèses précédentes ne convient, c'est que le corps pur est sous forme entièrement liquide. Alors la pression est $P > P_{\text{sat}}(T)$, mais généralement on ne dispose pas d'une équation d'état pour la calculer.

⇨ **Exercice 1.7**

Une enceinte indéformable de volume $V = 10{,}0\ \text{L}$ est maintenue à la température constante $T_0 = 353\ \text{K}$ (80 °C). On y introduit une masse $m = 1{,}00\ \text{g}$ d'eau liquide à la température $T_0 = 353\ \text{K}$. La vapeur d'eau est assimilée à un gaz parfait. On donne : $P_{\text{sat}}(353\ \text{K}) = 0{,}447$ bar la pression de vapeur saturante de l'eau à $T_0$, $R = 8{,}31\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits et $M = 18{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ la masse molaire de l'eau. Sous quelle forme et dans quelles proportions l'eau liquide initialement introduite dans l'enceinte se trouve-t-elle à l'équilibre final ? Déterminer également la pression finale si l'enceinte est initialement vide.

En supposant que l'eau liquide a été totalement vaporisée, on a $P = \dfrac{mRT}{MV}$.

AN $P = 0{,}163$ bar. Comme $P_{\text{eau}} < P_{\text{sat}}(353\ \text{K})$, l'hypothèse est correcte : à l'équilibre final, l'enceinte contient $m = 1{,}00\ \text{g}$ de vapeur d'eau à $T_0 = 353\ \text{K}$, et la pression $P$ est $\boxed{P = 0{,}163\ \text{bar}}$.

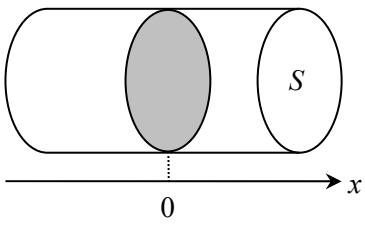
# ■■ Vrai/Faux

| | | Vrai | Faux |
|---|---|---|---|
| **1.** | Un système fermé n'échange pas d'énergie avec l'extérieur. | ☐ | ☐ |
| **2.** | Un système fermé n'échange pas de matière. | ☐ | ☐ |
| **3.** | La densité moléculaire est une grandeur intensive. | ☐ | ☐ |
| **4.** | Les gaz réels suivent le modèle du gaz parfait aux très faibles pressions. | ☐ | ☐ |
| **5.** | Dans un diagramme $(P,T)$, la pente de la courbe de fusion est toujours positive. | ☐ | ☐ |
| **6.** | Dans un diagramme $(P,T)$, la pente de la courbe de vaporisation est toujours positive. | ☐ | ☐ |
| **7.** | La pression de vapeur saturante dépend uniquement de la température et du corps considéré. | ☐ | ☐ |
| **8.** | Un changement d'état a lieu à température et pression constante. | ☐ | ☐ |
| **9.** | À pression fixée, un changement d'état a lieu à température constante. | ☐ | ☐ |
| **10.** | Au point triple, l'état du système est parfaitement déterminé. | ☐ | ☐ |
| **11.** | À une température donnée, le gaz ne peut exister seul que pour une pression inférieure à la pression de vapeur saturante. | ☐ | ☐ |

# ■■ Énoncé des exercices

## ■ Gaz parfait

### ❑ Exercice 1.1. Enceinte à deux compartiments




On place dans les deux compartiments d'une enceinte la même quantité $n$ de deux gaz parfaits monoatomiques identiques. Ces deux compartiments sont séparés par un piston mobile de section $S$ = 200 cm$^2$. Initialement, les deux gaz ont même température $T_0$ = 300 K, même volume $V_0 = 10{,}0$ L et même pression $P_0$ = 10,0 bar, et le piston est au centre de l'enceinte, à l'abscisse $x$ = 0.

**1.** Calculer la quantité de matière $n$ de gaz dans chacun des compartiments.

**2.** On élève la température du gaz du compartiment de gauche jusqu'à $T_F$ = 350 K, tout en maintenant la température du compartiment de droite à $T_0$. Calculer l'abscisse $x$ du piston une fois le nouvel état d'équilibre atteint.

### ❑ Exercice 1.2. Enceinte verticale à deux compartiments *

Un cylindre vertical, de section $S$, fermé aux deux bouts, est séparé en deux compartiments égaux étanches par un piston sans frottements, de forme cylindrique, et homogène (masse surfacique $\sigma = 136\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$). Chaque compartiment, de hauteur $h$ = 0,50 m, contient un gaz parfait à $T_0$ = 273 K ; la pression dans le compartiment inférieur est $P_1$ = 1,33 bar. L'intensité de la pesanteur est $g = 9{,}8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}$.

**1.** Déterminer la pression $P_2$ dans le compartiment supérieur.

**2.** On chauffe l'ensemble du système à $T$ = 373 K. Déterminer le déplacement $x$ du piston.

**3.** À partir de la situation initiale, on retourne maintenant le cylindre de bas en haut, la température restant égale à $T_0$. Déterminer le déplacement $x'$ du piston.

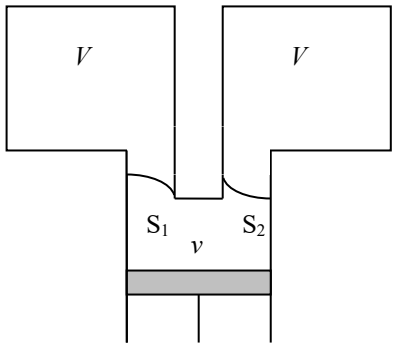
*(Pour ces deux questions, on établira littéralement l'équation du second degré donnant x ou x', mais on pourra la résoudre directement avec les valeurs numériques.)*

### ❑ Exercice 1.3. Étude d'une pompe*

Deux réservoirs, de même volume $V$, sont mis en communication par une pompe dont le cylindre a un volume maximal $v$. À l'instant initial, les deux réservoirs contiennent deux gaz parfaits identiques à la même pression $P_0$ et à la même température $T_0$. Le piston est initialement en position haute, de telle sorte que le volume du cylindre est nul au début de l'expérience.

À la descente du piston, la soupape $S_1$ est ouverte et la soupape $S_2$ est fermée. À la remontée du piston, la soupape $S_1$ est fermée et la soupape $S_2$ est ouverte.

On note $P_n^g$ et $P_n^d$ les pressions respectivement dans le réservoir de gauche et le réservoir de droite après $n$ aller- retours du piston, depuis sa position haute initiale.




On suppose que toutes les transformations s'effectuent de manière isotherme, et que le système constitué par le gaz contenu dans les deux réservoirs et le cylindre est fermé.

**1.** En utilisant une loi de conservation, établir une relation entre $P_n^{\mathrm{g}}$, $P_n^{\mathrm{d}}$ et $P_0$.

**2.** Quelle est la relation entre $P_{n-1}^{\mathrm{g}}$ et $P_n^{\mathrm{g}}$ ? En déduire les expressions de $P_n^{\mathrm{g}}$ puis de $P_n^{\mathrm{d}}$ en fonction de $P_0$, $V$ et $v$.

*D'après oral Centrale-Supélec*

## ■ Gaz réels

### ❑ Exercice 1.4. Étude d'un gaz dans le modèle 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 ?

**2.** L'argon est un gaz noble qui peut être modélisé, aux faibles pressions, par l'équation d'état molaire : $P\left(V_{\mathrm{m}}-b\right)=RT$ où $R$ est la constante des gaz parfaits, et $b$ une constante positive caractéristique de ce gaz.

**a)** Écrire cette équation d'état pour une quantité de matière $n$ quelconque.

**b)** Quelle est l'hypothèse du gaz parfait qui reste valable pour ce gaz, et quelle est celle qui ne l'est plus ?

**c)** Tracer l'allure de quelques courbes isothermes (ensembles de points pour une valeur de $T$ fixée) en coordonnées d'Amagat, c'est-à-dire $y=PV$ en fonction de $P$. Si on obtient de telles isothermes expérimentalement, comment en déduire la valeur de $b$ ?

**d)** Déterminer la limite du produit $PV$ quand $P$ tend vers 0 et commenter le résultat obtenu.

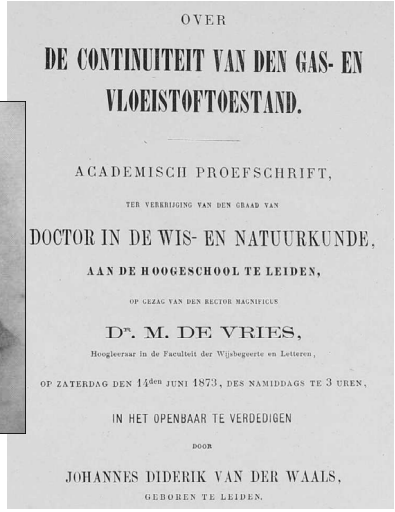
### ❑ Exercice 1.5. Étude d'un gaz dans le modèle de Van der Waals*

Johannes Diderik VAN DER WAALS a proposé dans sa thèse de doctorat, en 1873, l'équation d'état molaire suivante pour un gaz réel :

$$\left(P+\frac{a}{V_{\mathrm{m}}^2}\right)\left(V_{\mathrm{m}}-b\right)=RT$$

où $R=8{,}314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$ est la constante des gaz parfaits, et $a$ et $b$ des constantes positives caractéristiques de ce gaz.




OVER

DE CONTINUITEIT VAN DEN GAS- EN VLOEISTOFTOESTAND.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE,

AAN DE HOOGESCHOOL TE LEIDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Dr. M. DE VRIES,

Hoogleeraar in de Faculteit der Wijsbegeerte en Letteren,

OP ZATERDAG DEN 14den JUNI 1873, DES NAMIDDAGS TE 3 UREN,

IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN

DOOR

JOHANNES DIDERIK VAN DER WAALS,

GEBOREN TE LEIDEN.

**1.** Donner l'équation d'état correspondante pour une quantité quelconque ($n$ moles).

**2.** Laquelle des deux constantes $a$ ou $b$ est-elle associée à l'existence d'un volume propre pour les molécules ? Quelle autre hypothèse constitutive du modèle du gaz parfait est mise en défaut par la présence de l'autre constante ?

**3.** Montrer que dans l'approximation $\frac{b}{V_m} \ll 1$ des volumes élevés, on a $PV_m = RT\left(1+\frac{A(T)}{V_m}\right)$ avec $A(T)$ une fonction qu'on exprimera en fonction des données du problème.

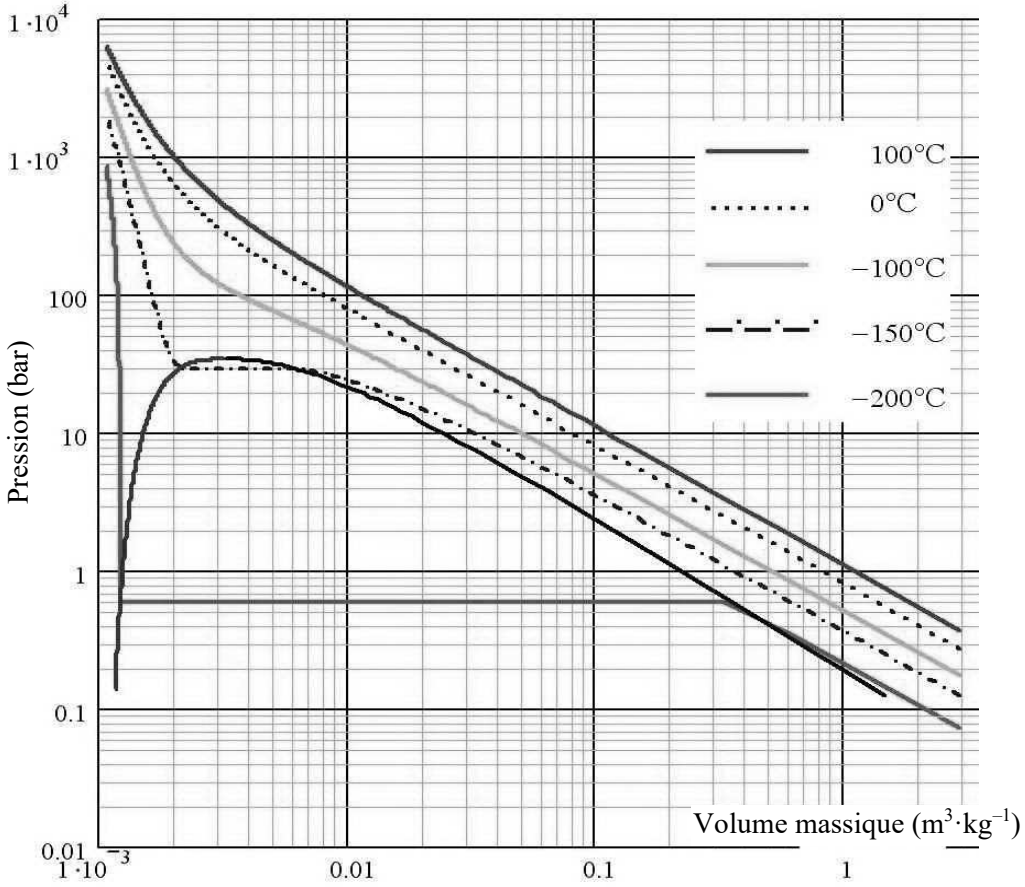
On pourra utiliser la relation approchée $(1+x)^\alpha \approx 1+\alpha x$ pour $x \ll 1$.

**4.** Dans le cadre de l'approximation de la question précédente, montrer qu'il existe une température $T_M$ (température de Mariotte) pour laquelle ce gaz se comporte comme un gaz parfait. Calculer $T_M$ pour le diazote, avec $a = 0{,}137\ \text{J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-2}$ et $b = 3{,}87\cdot10^{-5}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

## ■ Corps pur diphasé

### ❑ Exercice 1.6. Diazote liquide ou gazeux

On donne ci-dessous le diagramme de Clapeyron ($P$, $v$) liquide/vapeur pour le diazote ($N_2$) : il comporte la courbe de saturation et cinq isothermes. Les échelles sur les deux axes sont logarithmiques (voir comment les graduations se resserrent vers la droite et vers le haut).



**1.** Évaluer d'après ce diagramme la pression et la température du point critique du diazote.

**2.** Sous quelle phase se trouve le diazote en équilibre à la pression $P = 1$ bar et à la température $\theta = 0$ °C ? Évaluer alors graphiquement son volume massique, et comparer à celui donné par l'équation d'état du gaz parfait. Que peut-on en conclure ?
On donne $R = 8{,}314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ et la masse molaire $M(\text{N}_2) = 28\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

On stocke couramment, pour des applications médicales par exemple, du diazote liquide dans un type de récipient appelé *vase Dewar*. Ses parois sont suffisamment calorifugées pour que le diazote puisse s'y maintenir longtemps à une température très inférieure à la température ambiante. En revanche, un petit orifice maintient l'intérieur du récipient à la même pression que l'extérieur, soit généralement $P = 1$ bar.




**3.** Évaluer la température du diazote à l'intérieur du récipient, où il se trouve à l'état diphasé.

**4.** Une masse $m = 750$ g de diazote est stockée dans ce récipient, de volume $V = 6{,}0$ L. Déterminer les proportions en masse des deux phases liquide et gazeuse.

**5.** La notice commerciale de ce vase Dewar indique une diminution du stock de diazote liquide de « 0,12 L par jour » dans des conditions ordinaires. Quel phénomène se produit exactement ? De combien diminue ainsi la masse du récipient chaque jour de stockage ?

### ❑ Exercice 1.7. Transformations de masses d'eau

**1.** De la vapeur d'eau sèche, assimilée à un gaz parfait, se trouve à 300 °C sous une pression de 10,0 bar ; on la refroidit à volume constant jusqu'à 150 °C.

**a)** Sur un schéma en coordonnées de Clapeyron, tracer l'allure de la courbe de saturation et les deux isothermes 150 °C et 300 °C, puis représenter la transformation (il faudra envisager deux possibilités).

**b)** Déterminer l'état final (composition et pression).

**2.** On prend maintenant 0,10 $\text{m}^3$ d'eau liquide et 0,90 $\text{m}^3$ de vapeur d'eau en équilibre sous une pression de 4,76 bar. Un transfert thermique isobare porte la température à 200 °C.

**a)** Quelle est la masse totale du mélange ?

**b)** Représenter la transformation dans le diagramme de Clapeyron précédent, et déterminer le volume final.

*Données pour l'eau :* masse molaire $M$ = 18,0 g·mol$^{-1}$ ; à 150 °C, pression de vapeur saturante $P_s$ = 4,76 bar, volumes massiques $v_\ell = 1{,}09\cdot10^{-3}$ m$^3$·kg$^{-1}$, $v_v$ = 0,393 m$^3$·kg$^{-1}$.
La constante des gaz parfaits est $R$ = 8,314 J·K$^{-1}$·mol$^{-1}$.

### ❑ Exercice 1.8. Stockage dans un ballon d'eau chaude

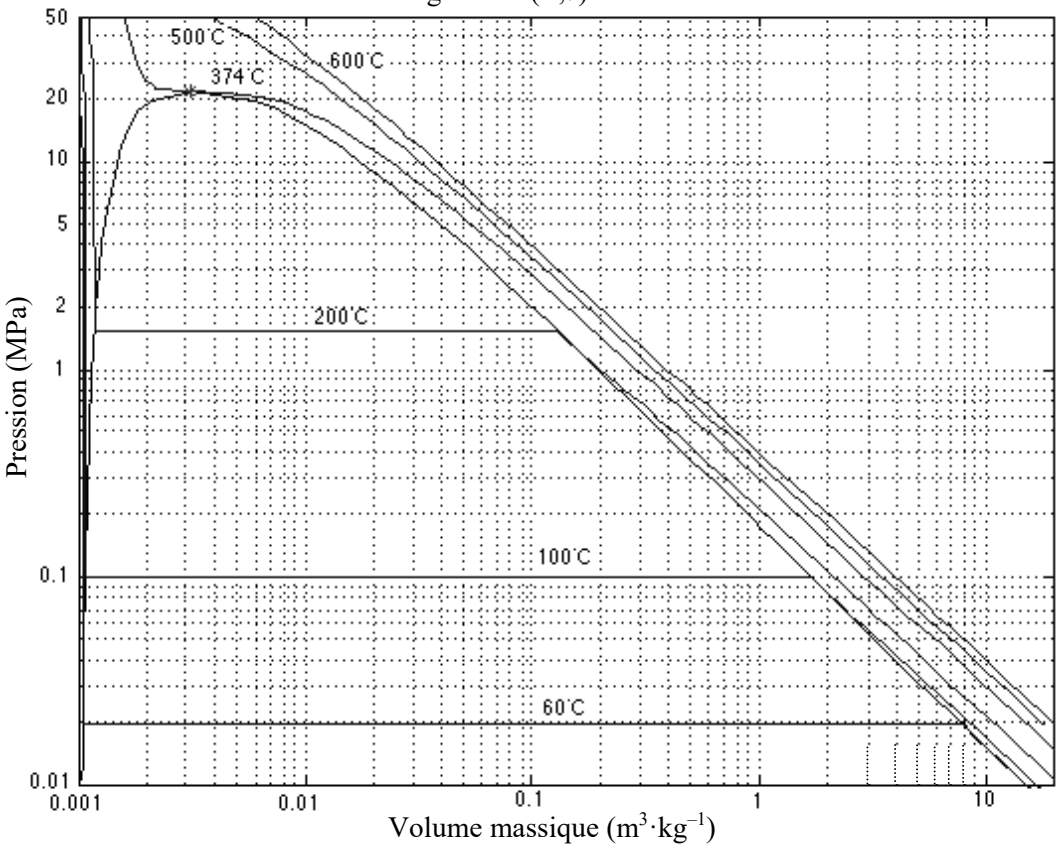
On souhaite stocker une masse $m$ d'eau dans un ballon d'eau chaude modélisé par un récipient fermé et indéformable de volume $V_0 = 200\,\text{L}$. Pour simplifier, on suppose qu'il ne contient que de l'eau (pas d'air). Suite à un échauffement accidentel, l'eau maintenue initialement à $T_0 = 333\,\text{K}$ (soit $\theta_0 = 60\,°\text{C}$) passe à la température $T = 647\,\text{K}$ (soit $\theta = 374\,°\text{C}$). La masse molaire de l'eau est $M = 18{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, la constante des gaz parfaits est $R = 8{,}314\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

**1.** On suppose dans un premier temps que le ballon est presque vide et contient seulement une masse $m = m_1 = 400\,\text{g}$ d'eau.

**a)** En utilisant le diagramme de Clapeyron $(P,v)$ fourni (en échelles logarithmiques, voir page suivante), déterminer la composition du mélange liquide-gaz dans le ballon à $T_0$.

**b)** Sous quelle forme trouve-t-on l'eau après l'échauffement accidentel ? Lire la pression $P_1$ correspondante sur le diagramme. Retrouver cette pression $P_1$ par un calcul et commenter la pertinence du modèle utilisé.

Diagramme ($P$,$v$) de l'eau



**2.** On suppose maintenant que le ballon contient une masse importante d'eau : $m = m_2 = 100\,\text{kg}$. Déterminer la composition du mélange avant échauffement puis la nouvelle pression $P_2$ à l'issue de l'échauffement. Conclusion ?

## ■ Pour vous aider à démarrer

*Exercice 1.1.* Traduire la condition d'équilibre en une relation entre les pressions dans les deux compartiments.
*Exercice 1.2.* À la question 1, écrire l'équilibre mécanique du piston. Pour la suite, attention : la quantité de matière n'est pas la même en haut et en bas.
*Exercice 1.4.* Raisonner en termes de probabilités.
*Exercice 1.7.* Question 1 : commencer par placer sur le diagramme le point représentant l'état initial, et déterminer à quel type de « trajet » correspond une évolution isochore ; on constatera alors que le point final peut se trouver dans deux zones différentes, et on tranchera entre les deux cas avec la méthode 1.2 (hypothèse et vérification).
*Exercice 1.8.* Déterminer dans chaque cas le volume massique.

# ■■ Corrigé des vrai/faux

| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. | 10. | 11. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| faux | vrai | vrai | vrai | faux | vrai | vrai | faux | vrai | faux | vrai |

**1.** Un système fermé n'échange pas de matière mais peut échanger de l'énergie avec l'extérieur.

**3.** C'est le rapport de deux grandeurs extensives : la quantité de matière sur le volume.

**5.** Pour l'eau et quelques autres corps, la pente de la courbe de fusion est négative.

**8.** Pas forcément. En revanche, si on fixe la valeur d'un des deux paramètres intensifs, pression ou température, alors l'autre prend une valeur bien déterminée tout au long de l'équilibre de changement d'état (équilibre monovariant).

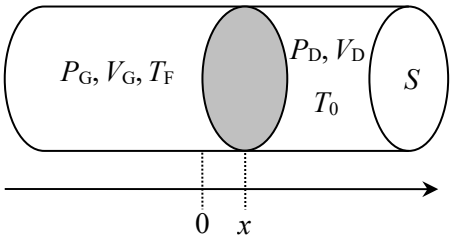
**10.** La pression et la température sont déterminées par la « nature ». En revanche les paramètres extensifs, tels que la quantité de matière ou la masse, peuvent prendre des valeurs quelconques.

### ❑ Les erreurs classiques

– Attention à bien utiliser la température absolue $T$ (en kelvins) dans les formules, et non la « température Celsius » qui est une grandeur différente $\theta$ (ce n'est pas un simple changement d'unité).
– Les erreurs sont fréquentes dans les calculs numériques où on doit multiplier différentes grandeurs, parce que les unités SI ne sont pas les unités les plus usuelles : les pressions doivent être exprimées en pascals (et non en bars), les volumes en mètres cubes (et non en litres), les masses en kilogrammes (et non en grammes)…

# ■■ Corrigé des exercices

## Exercice 1.1




**1.** Utilisons l'équation d'état du gaz parfait : $\boxed{n = \frac{P_0 V_0}{R T_0}}$.

Application numérique (AN) : $n = \frac{10 \cdot 10^5 \times 10 \cdot 10^{-3}}{8{,}31 \times 300}$ soit $\boxed{n = 4{,}01 \text{ mol}}$.

**2.** Supposons que le chauffage du compartiment de gauche provoque un déplacement du piston vers la droite d'abscisse $x$ : les volumes deviennent $V_G = V_0 + Sx$ et $V_D = V_0 - Sx$.

Loi des gaz parfaits dans les deux compartiments : $P_G(V_0 + Sx) = nRT_F$ et $P_D(V_0 - Sx) = nRT_0$.

Équilibre mécanique : $P_G = P_D$ d'où $\boxed{x = \frac{V_0}{S}\frac{T_F - T_0}{T_F + T_0}}$. AN $x = \frac{10 \cdot 10^{-3}}{200 \cdot 10^{-4}}\frac{350 - 300}{350 + 300}$ soit $\boxed{x = 3{,}85 \text{ cm}}$.

## Exercice 1.2

**1.** Le piston est soumis à son poids et aux forces de pression des deux compartiments.

PFD à l'équilibre : $\vec{P} + \vec{F_{p1}} + \vec{F_{p2}} = \vec{0}$. Projection sur $\vec{e_x}$ (ascendant) : $-\sigma S g + P_1 S - P_2 S = 0$ d'où $\boxed{P_2 = P_1 - \sigma g}$. AN $\boxed{P_2 = 1{,}20 \text{ bar}}$.

**2.** À l'état initial et à l'état final : $P_2 = P_1 - \sigma g$ ; $P_2' = P_1' - \sigma g$. Conservation de la matière dans chaque compartiment : $\frac{P_1' S (h + x)}{RT} = \frac{P_1 S h}{RT_0}$ ; $\frac{P_2' S (h - x)}{RT} = \frac{P_2 S h}{RT_0}$. En combinant ces équations on obtient $P_2 \frac{T}{T_0}\frac{h}{h - x} = P_1 \frac{T}{T_0}\frac{h}{h + x} - \sigma g$. On multiplie par $T_0 (h - x)(h + x)$ :

$P_2 T h(h + x) - P_1 T h(h - x) + \sigma g T_0 (h^2 - x^2) = 0$ d'où finalement l'équation du second degré : $\boxed{\sigma g T_0 x^2 - (P_1 + P_2) T h x + \sigma g (T - T_0) h^2 = 0}$. Solutions : $x = 13 \text{ m}$ (impossible) ou $\boxed{x = 7{,}1 \text{ mm}}$.

**3.** Maintenant $P_2' = P_1' + \sigma g$ ; $P_1' S (h - x') = P_1 S h$ ; $P_2' S (h + x') = P_2 S h$ (et toujours $P_2 = P_1 - \sigma g$) d'où l'équation du second degré : $\boxed{\sigma g x'^2 - (P_1 + P_2) h x' - 2 \sigma g h^2 = 0}$. Solutions : $x' = 9{,}5 \text{ m}$ (impossible) ou $\boxed{x' = -5{,}2 \text{ cm}}$.

## Exercice 1.3

**1.** Soient $n_0$ la quantité de matière initiale, $n_g$ et $n_d$ les quantités de matière respectivement dans le réservoir de gauche et le réservoir de droite. Conservation de la matière pour le système

fermé constitué par le gaz contenu dans les deux réservoirs après $n$ coups de piston : $n_0 = n_g + n_d$. La transformation étant isotherme, la température du système est constante, d'où, d'après la loi des gaz parfaits : $P_0 \cdot 2V = P_n^g \cdot V + P_n^d \cdot V$ soit $\boxed{2P_0 = P_n^g + P_n^d}$.

**2.** Après $n-1$ coups de piston, le piston est en position haute et la pression dans le réservoir de gauche vaut $P_{n-1}^g$. La première moitié du $n$-ième coup de piston correspond à une descente de celui-ci avec $S_1$ ouverte et $S_2$ fermée. La quantité de matière contenu dans le réservoir de gauche à l'issu du $(n-1)$-ième coup de piston passe donc de manière isotherme d'un volume $V$ à un volume $V+v$, d'où $\boxed{P_{n-1}^g V = P_n^g (V+v)}$. Par récurrence, on obtient $\boxed{P_n^g = P_0 \left(\frac{V}{V+v}\right)^n}$. En utilisant les résultats de la question 1., on en déduit $\boxed{P_n^d = P_0 \left[2 - \left(\frac{V}{V+v}\right)^n\right]}$.

> ✎ *$P_n^g$ décroît avec n alors que $P_n^d$ croît avec n. On retrouve bien le résultat que laissait entrevoir l'étude du fonctionnement des soupapes et du piston : le gaz contenu dans le réservoir de gauche est transféré par la pompe dans le réservoir de droite.*

## Exercice 1.4

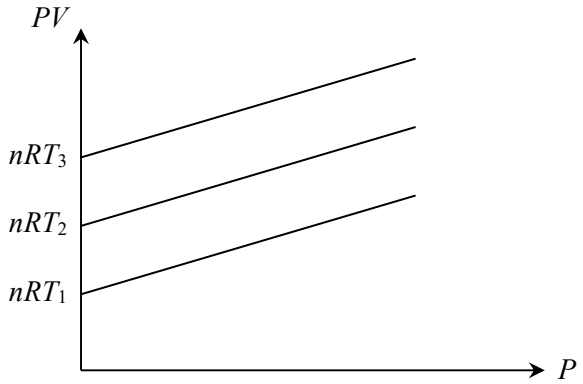
**1.** Équation d'état d'un gaz parfait : $\boxed{PV = nRT}$. Les particules d'un gaz parfait sont supposées sans volume propre et sans interactions à distance entre elles.

**2. a)** En remplaçant $V_m$ par $V/n$, on obtient $\boxed{P(V - nb) = nRT}$.

⇨ *Méthode 1.1*

**b)** L'équation d'état précédente diffère de l'équation d'état du gaz parfait par le volume accessible aux molécules : celui-ci est $V - nb < V$ pour le gaz réel considéré, alors qu'il est $V$ pour le gaz parfait. Cette différence correspond à l'attribution d'un volume propre aux molécules du gaz réel. En revanche, les interactions à distance entre particules sont ici négligées comme dans le modèle du gaz parfait.

**c)** L'équation d'état peut se réécrire : $PV = nRT + nbP$. En coordonnées d'Amagat, les isothermes sont donc des droites de pente $nb$ et d'ordonnée à l'origine égale à $nRT$.




On obtient donc $b$ en calculant la pente des courbes et en divisant par la quantité de matière $n$.

**d)** $\boxed{PV \xrightarrow[P\to 0]{} nRT}$ : aux basses pressions, on retrouve pour tout gaz réel la valeur prédite par le modèle du gaz parfait.

## Exercice 1.5

**1.** En remplaçant $V_\text{m}$ par $V/n$, on obtient $\boxed{\left(P+\frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb)=nRT}$.

⇨ *Méthode 1.1*

**2.** La constante *b* est associée à l'existence d'un volume propre. La constante *a* est ainsi liée aux interactions à distance entre les particules du gaz. En effet, en réécrivant l'équation d'état pour $b=0$ sous la forme $P=\frac{nRT}{V}-\frac{n^2a}{V^2}=P^\text{GP}-\frac{n^2a}{V^2}$, on constate que la pression qu'exercerait ce gaz sur une paroi est inférieure à la pression qu'exercerait le gaz parfait correspondant. Ce résultat est conforme à la nature attractive de l'interaction entre les molécules dans un gaz réel.

**3.** L'équation de Van der Waals s'écrit $PV=\frac{RT}{1-\frac{b}{V_\text{m}}}-\frac{a}{V_\text{m}}$. Pour des volumes élevés, on a ainsi $PV\simeq RT\left(1+\frac{b}{V_\text{m}}\right)-\frac{a}{V_\text{m}}=RT\left[1+\left(b-\frac{a}{RT}\right)\frac{1}{V}\right]$ soit la relation demandé $\boxed{PV_\text{m}=RT\left(1+\frac{A(T)}{V_\text{m}}\right)}$ avec $\boxed{A(T)=b-\frac{a}{RT}}$.

**4.** Le gaz parfait étant caractérisé par son équation d'état $PV_\text{m}=RT$, la température de Mariotte est solution de $A(T_\text{M})=0$, soit $\boxed{T_\text{M}=\frac{a}{bR}}$. AN $\boxed{T_\text{M}=426\text{ K}}$.

## Exercice 1.6

**1.** Le point critique est le sommet de la courbe de saturation. En ce point on lit approximativement : $\boxed{P_C=35\text{ bar}}$. Par ailleurs, ce point se situe juste au-dessus de la courbe isotherme à –150 °C, et assez loin de l'isotherme à –100 °C : on peut évaluer la température critique à environ $\boxed{\theta_C=-140\text{ °C}}$, soit $\boxed{T_C=130\text{ K}}$ avec deux chiffres significatifs.

> ✎ *Les valeurs plus précises que l'on peut trouver dans des tables sont* $P_C=34{,}1\text{ bar}$ *et* $T_C=126{,}3\text{ K}$.

**2.** La température $\theta=0\text{ °C}$ se trouve bien au-dessus de la température critique $\theta_C$, donc on pourrait penser à qualifier le diazote dans ces conditions de fluide supercritique. Mais en fait le point de l'isotherme 0 °C d'ordonnée $P=1\text{ bar}$ se trouve dans la partie droite du diagramme, loin du point critique, et *P* est bien inférieure à $P_C$, donc il s'agit de diazote sous forme de gaz.

> ✎ *Il s'agit ici de conditions usuelles en hiver : on considère alors habituellement que l'air qui nous entoure est un gaz et non un fluide supercritique !*

Le point de l'isotherme 0 °C d'ordonnée $P = 1$ bar a pour abscisse $\boxed{v = 0{,}83\ \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}$ environ (au milieu des graduations 0,8 et 0,9).

Avec le modèle du gaz parfait on calcule : $v = \dfrac{V}{m} = \dfrac{V}{nM} = \dfrac{RT}{PM}$. AN $\boxed{v = 0{,}81 \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}$.

Le modèle du gaz parfait est donc convenable pour le diazote dans ces conditions.

**3.** La température cherchée est celle de l'isotherme dont le palier se trouve à $P = 1$ bar. Cette isotherme est un peu au-dessus à –200 °C, et assez loin de l'isotherme à –150 °C, donc on peut évaluer cette température à $\boxed{\theta = -190\ °\text{C}}$, soit environ $\boxed{T = 80\ \text{K}}$.

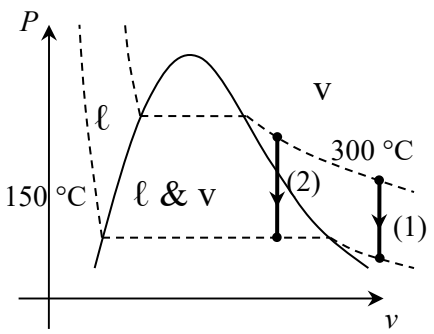
✎ *La valeur plus précise que l'on peut trouver dans des tables est* $T = 77{,}36$ K.

**4.** Le titre massique en vapeur est donné par : $x_\text{g} = \dfrac{v - v_\ell}{v_\text{g} - v_\ell} = \dfrac{V/m - v_\ell}{v_\text{g} - v_\ell}$. On lit sur le diagramme, aux deux extrémités du palier à 1 bar : $v_\ell = 1{,}3 \cdot 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ et $v_\text{g} = 0{,}22\ \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, d'où $\boxed{x_\text{g} = 0{,}031}$, soit 3,1 % de gaz (23 g) et 96,9 % de liquide (727 g).

**5.** La très faible quantité de chaleur qui traverse les parois provoque une lente ébullition du diazote liquide, et le gaz ainsi créé s'échappe par l'orifice de contact avec l'extérieur.
Le volume massique du liquide ayant la valeur indiquée à la question précédente ($v_\ell = 1{,}3 \cdot 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$), on calcule la masse perdue : $\boxed{m_\text{perdue} = \dfrac{V_\text{perdu}}{v_\ell} = 92\ \text{g}}$.

## Exercice 1.7

**1. a)** L'état initial se trouve dans la zone de vapeur seule (à droite de la courbe de saturation). Le refroidissement isochore correspond alors à un segment vertical.
On peut envisager deux possibilités pour l'état final :
– (1) le système est toujours entièrement gazeux, et le point représentant l'état final se trouve dans la zone de vapeur seule ;
– (2) une partie du gaz s'est liquéfiée, et le point représentant l'état final se trouve dans la zone diphasée.




**b)** – Hypothèse (1) : gaz seul (vapeur sèche). Alors pour un gaz parfait : $V = \text{cte} \Leftrightarrow \dfrac{T}{P} = \text{cte} \Leftrightarrow P_\text{f} = P_\text{i} \dfrac{T_\text{f}}{T_\text{i}}$. AN $P_\text{f} = 10{,}0 \dfrac{423}{573} = 7{,}38\,\text{bar} > P_\text{s}(T_\text{f})$ donc cette hypothèse ne convient pas (la vapeur sèche ne peut exister que pour $P_\text{f} \leq P_\text{s}(T_\text{f})$).

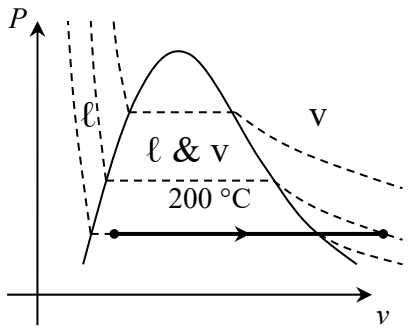
– Hypothèse (2) : mélange diphasé. Alors $\boxed{P_\text{f} = P_\text{s}(T_\text{f}) = 4{,}76\,\text{bar}}$ et il reste à déterminer les proportions des deux phases, c'est-à-dire le titre massique en vapeur $x_\text{v}$. Or l'état gazeux initial permet d'obtenir le volume massique moyen du système (qui reste constant) :

$v = \dfrac{V}{m} = \dfrac{V}{nM} = \dfrac{RT_\text{i}}{P_\text{i}M} = 0{,}265\,\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$. Alors $x_\text{v} = \dfrac{v - v_\ell}{v_\text{v} - v_\ell} = \dfrac{RT_\text{i}/M\,P_\text{i} - v_\ell}{v_\text{v} - v_\ell}$.

AN $x_\text{v} = 0{,}673$ (soit 67,3 % de vapeur et 32,7 % de liquide).
On trouve bien $0 < x_\text{v} < 1$ donc l'hypothèse est valide.

⇨ *Méthode 1.2*

**2. a)** On repart d'un point sur le palier précédent.




Masse totale : $\boxed{m = m_\text{v} + m_\ell = \dfrac{V_\text{v}}{v_\text{v}} + \dfrac{V_\ell}{v_\ell}}$.

AN $\boxed{m = 2{,}3 + 91{,}7 = 94\ \text{kg}}$.

(Il y a donc initialement 97,6 % de liquide : le point de départ est proche de l'extrémité gauche du palier.)

**b)** Cette fois on se déplace horizontalement ($P$ = cte), jusqu'à rejoindre l'isotherme 200 °C, donc nécessairement vers la droite jusqu'à un point de la zone de vapeur seule.

On peut alors utiliser l'équation d'état du gaz parfait : $\boxed{V_\text{f} = \dfrac{nRT_\text{f}}{P_\text{f}} = \dfrac{mRT_\text{f}}{MP_\text{f}}}$. AN $\boxed{V_\text{f} = 43\,\text{m}^3}$.

## Exercice 1.8

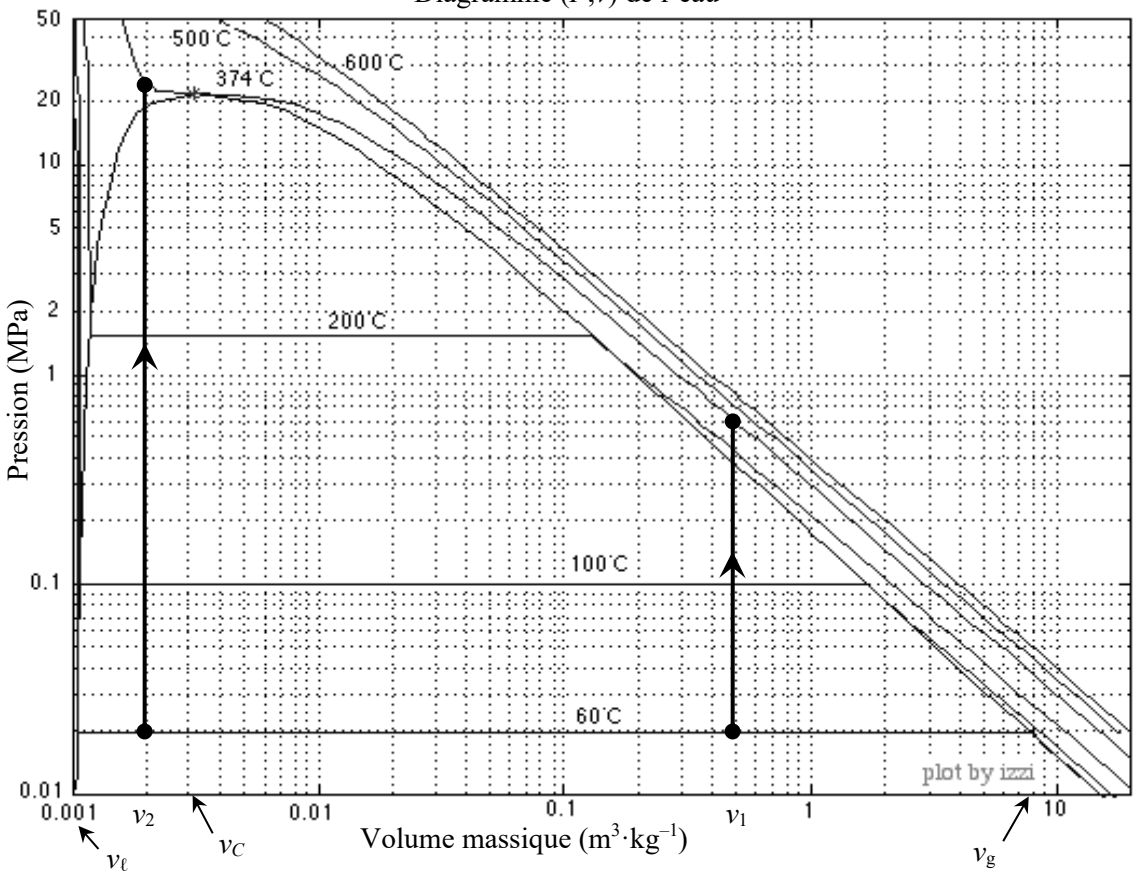
**1. a)** Avec le peu d'eau contenue dans le ballon, le volume massique moyen $\boxed{v_1 = \dfrac{V}{m_1}}$ est relativement grand. AN $\boxed{v_1 = 0{,}50\,\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}}$. À $T_0 = 333$ K ($\theta_0 = 60$ °C), le point $M_1$ correspondant dans le diagramme de Clapeyron est situé sur le palier de changement de phase liquide/gaz et sa fraction massique en gaz est $x_{\text{g}1} = \dfrac{v_1 - v_\ell}{v_\text{g} - v_\ell}$ avec $v_\text{g} = 8{,}0\,\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ et $v_\ell = 1\cdot10^{-3}\,\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$. AN $x_{\text{g}1} = 6{,}2\cdot10^{-2}$, soit une masse de gaz $\boxed{m_{\text{g}1} = m_1 x_{\text{g}1} = 25\ \text{g}}$ ; la masse de liquide restant est alors $\boxed{m_{\ell 1} = m - m_{\text{g}1} = 375\ \text{g}}$.

> *Attention à l'échelle logarithmique qui empêche ici de calculer $x_{\text{g}1}$ à l'aide d'un simple rapport de longueurs mesurées sur le graphe.*

**b)** Le volume de la cuve étant constant, le chauffage est isochore à $V = V_0$. À $T = 647$ K ($\theta = 374$ °C) et $v_1 = 0{,}50\,\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$, on constate sur le graphique que le système à l'issue du chauffage est totalement gazeux à la pression $\boxed{P_1 = 0{,}60\ \text{MPa} = 6{,}0\ \text{bar}}$. Dans l'hypothèse où la vapeur se comporte comme un gaz parfait, on peut aussi calculer $\boxed{P_1 = \dfrac{mRT}{MV_0}}$.

AN $\boxed{P_1 = 6{,}0\ \text{bar}}$. Le modèle du gaz parfait pour la vapeur d'eau est donc ici tout à fait pertinent. Par ailleurs, cette pression est du même ordre de grandeur que la pression atmosphérique : le ballon pourrait y résister.

Diagramme ($P$,$v$) de l'eau




**2.** Compte tenu de la masse plus importante d'eau dans le ballon, le volume massique moyen de l'eau $\boxed{v_2 = \dfrac{V}{m_2}}$ est maintenant beaucoup plus faible. AN $\boxed{v_2 = 2{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}$.

À $T_0 = 333$ K ($\theta_0 = 60$ °C), le point $M_2$ correspondant dans le diagramme de Clapeyron est situé sur le palier de changement d'état liquide/gaz, beaucoup plus à gauche que le précédent. La fraction massique du gaz dans le mélange est donnée par $x_{g2} = \dfrac{v_2 - v_\ell}{v_g - v_\ell}$. AN $x_{g2} = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$, soit une masse de gaz égale à $\boxed{m_{g2} = m_2 x_{g2} = 13\ \text{g}}$ seulement, le reste des 100 kg d'eau étant sous forme liquide.

À $T = 647$ K ($\theta = 374$ °C) et $v_2 = 2{,}0 \cdot 10^{-3}\ \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, on constate cette fois sur le graphique que l'eau est entièrement liquide à la pression $\boxed{P_2 = 2{,}2 \cdot 10^2\ \text{bar}}$. Cette pression est énorme : elle pourrait provoquer l'explosion du ballon !

Comme l'illustre cet exemple, il est donc préférable, pour stocker un fluide sans danger, d'être dans le premier cas, où $\boxed{v_1 > v_C = 3 \cdot 10^{-3}\ \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}$ (volume massique du point critique), plutôt que dans le deuxième, caractérisé par $v_2 < v_C$.

Corrigé

Chapitre 2

# Premier principe de la thermodynamique

UN SCIENTIFIQUE



**Sadi Carnot** (1796-1832) est le fils aîné de Lazare Carnot, mathématicien de renom et révolutionnaire convaincu. Après un passage à l'École du génie de Metz, Sadi quitte l'armée et rentre à Paris ; il se penche alors sur l'étude des machines à vapeur et en décortique le fonctionnement théorique. Il comprend que l'efficacité d'une machine à vapeur est liée à la production de chaleur. On le considère souvent comme le père de la thermodynamique.

## Un peu d'histoire

Soucieux d'améliorer le fonctionnement des machines à vapeur, le jeune Sadi Carnot étudie la création d'énergie mécanique à l'aide de la chaleur et émet une hypothèse nouvelle connue de nos jours sous le nom de théorème de Carnot. Il publie ses conclusions en 1824 dans un mémoire appelé *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*. Passé inaperçu, ce texte est sorti de l'oubli par Émile Clapeyron.

Sadi Carnot énonce en 1831 le premier principe de la thermodynamique mais considère la chaleur comme indestructible. Grâce à de nombreuses expériences, James Joule revient sur cette idée et explicite le principe de conservation de l'énergie en 1843. Dans les années 1850, Rudolf Clausius et William Thomson précisent ces notions.

# Objectifs

## Ce qu'il faut connaître

- Les différents types de transformations (monotherme, isotherme, monobare, isobare, isochore, adiabatique, quasi-statique, réversible, cyclique)
- L'énoncé du premier principe de la thermodynamique
- Les notion d'énergie interne et de capacité thermique à volume constant
- Les notion d'enthalpie et de capacité thermique à pression constante
- La relation de Mayer pour un gaz parfait
- L'approximation $C_P \approx C_V \approx C$ pour une phase condensée, et la valeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide
- L'expression du travail élémentaire des forces de pression, pour une transformation quelconque et dans le cas d'une transformation réversible
- Les expressions particulières d'un transfert thermique (loi d'Ohm thermique, loi de Newton)
- La définition d'un thermostat et sa réalisation pratique

## Ce qu'il faut savoir faire

- Calculer le travail des forces de pression pour différentes transformations
- Appliquer le premier principe sous différentes formes
- Calculer une variation d'énergie interne ou d'enthalpie pour un gaz parfait ou pour une phase condensée idéale
- Déterminer l'état final d'un système, avec ou sans transition de phase
- Établir et résoudre l'équation différentielle vérifiée par la température d'un système en contact avec un thermostat
- Utiliser les expressions fournies des lois du déplacement de Wien et de Stefan–Boltzmann pour expliquer qualitativement l'effet de serre

# ■■ Résumé de cours

## ■ Transformations thermodynamiques

Quand on modifie les contraintes extérieures, l'équilibre thermodynamique est rompu et le système subit une évolution. On appelle **transformation** une évolution entre deux états d'équilibre thermodynamiques. Au cours d'une transformation quelconque, toutes les grandeurs d'état ne sont pas forcément définies à chaque instant.

### ❑ Transformation infinitésimale et transformation quasi-statique

Une transformation est **infinitésimale** quand les états d'équilibres thermodynamiques initial et final sont infiniment proches. Une transformation correspondant à une succession de transformations infinitésimales est qualifiée de **quasi-statique**. En conséquence, toutes les grandeurs d'état à l'intérieur du système ($P$, $T$…) sont constamment définies au cours d'une transformation quasi-statique, le système étant toujours infiniment proche d'un état d'équilibre.

### ❑ Transformation réversible ou irréversible

Une transformation est dite **réversible** si elle est quasi-statique et si en outre le système y est constamment à l'équilibre thermodynamique avec l'extérieur (ce qui implique $P = P_{\text{ext}}$ si la paroi est mobile ou déformable et $T = T_{\text{ext}}$ si elle est diatherme).

Si une telle transformation est qualifiée de réversible, c'est parce qu'une modification infinitésimale des contraintes extérieures responsables de la transformation permet d'inverser le sens dans lequel elle se déroule, et ce en repassant par les mêmes états intermédiaires.

En pratique, une transformation ne pourra être réversible que si, simultanément :
- la transformation est quasi-statique ;
- il n'y a aucune des causes d'irréversibilité suivantes : inhomogénéités (température, densité, pression...), phénomènes dissipatifs (frottements, effet Joule...), hystérésis, réactions chimiques ou nucléaires.

Dans le cas contraire, la transformation est dite **irréversible**. Les transformations réelles sont par nature irréversibles : la transformation réversible est un modèle idéal obtenu par passage à la limite.

### ❑ Transformations particulières

- Transformation **monotherme** : la température extérieure $T_{\text{ext}}$ reste constante.
- Transformation **isotherme** : la température $T$ du système reste constante.
- Transformation **monobare** : la pression extérieure $P_{\text{ext}}$ reste constante.
- Transformation **isobare** : la pression $P$ du système reste constante.
- Transformation **isochore** : le volume du système reste constant.
- Transformation **cyclique** : l'état initial et l'état final sont confondus, d'où $\Delta X = 0$ pour toute grandeur d'état $X$.

## ■ Premier principe de la thermodynamique

Pour tout système thermodynamique fermé, il existe une fonction d'état extensive $E$ appelée **énergie** (totale), qui ne peut être qu'échangée (pas de création ni de disparition), soit sous forme de travail $W$, soit sous forme de transfert thermique $Q$.

Le premier principe de la thermodynamique s'écrit donc :
- $\boxed{\Delta E = W + Q}$ pour une transformation globale entre deux états I et F;
- $\boxed{\mathrm{d}E = \delta W + \delta Q}$ pour une transformation infinitésimale.

D'après cet énoncé, un travail ou un transfert thermique positif correspond à de l'énergie reçue par le système ; un transfert négatif correspond à de l'énergie fournie à l'extérieur.

L'application du premier principe sous forme infinitésimale peut conduire à une équation différentielle pour la température du système.

## ■ Énergie interne

### ❑ Définition

Un système peut posséder différentes formes d'énergie : cinétique (s'il est en mouvement macroscopique), potentielle de pesanteur, électromagnétique (voir chapitre **21**)… Il stocke aussi de l'énergie sous une forme « invisible » à notre échelle, l'**énergie interne** $U$. Elle est extensive et s'interprète, à l'échelle microscopique, comme la somme des énergies cinétiques d'agitation thermique et des énergies potentielles d'interaction des particules du système.
Nous considérerons des systèmes pour lesquels l'énergie totale $E$ se limite à $U$, ou bien comporte aussi un terme d'énergie cinétique macroscopique ( $E = U + E_\mathrm{c}$ ).

### ❑ Cas du gaz parfait

#### Énergie interne du gaz parfait

Les molécules d'un gaz parfait n'interagissent pas entre elles. L'énergie interne d'un gaz parfait a ainsi une origine purement cinétique et ne dépend que de la température : $\boxed{U^{\mathrm{GP}} = U^{\mathrm{GP}}(T)}$.
Cette énergie correspond aux mouvements de translation aléatoire des molécules.

#### Capacité thermique à volume constant du gaz parfait

Pour un GP subissant une transformation entre un état 1 et un état 2, l'énergie interne varie de $\Delta U^{\mathrm{GP}} = U_2^{\mathrm{GP}} - U_1^{\mathrm{GP}}$ quand la température varie de $\Delta T = T_2 - T_1$. On définit ainsi sa **capacité thermique à volume constant** $C_V$ (unité SI : $\mathrm{J \cdot K^{-1}}$) par la relation : $\boxed{\Delta U^{\mathrm{GP}} = C_V \, \Delta T}$. Pour une transformation infinitésimale : $\boxed{\mathrm{d}U^{\mathrm{GP}} = C_V \, \mathrm{d}T}$.
On définit également :
- la capacité thermique *molaire* à volume constant : $C_{V,\mathrm{m}} = C_V / n$ (unité SI : $\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$) ;
- la capacité thermique *massique* à volume constant : $c_V = C_V / m$ (unité SI : $\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}}$).

### ❑ Cas d'une phase condensée idéale

L'énergie interne d'une phase condensée idéale ne dépend que de la température : $\boxed{U^{\text{PC}} = U^{\text{PC}}(T)}$. Aux températures usuelles, pour les solides comme pour de nombreux liquides, tels que l'eau, la capacité thermique à volume constant est constante. Ainsi $\boxed{\Delta U^{\text{PC}} = C_V \, \Delta T}$ (transformation globale) ou $\boxed{\mathrm{d}U^{\text{PC}} = C_V \, \mathrm{d}T}$ (transformation infinitésimale).

## ■ Travail

### ❑ Notion de travail

Le **travail** $W$ correspond à l'énergie échangée sous l'action de forces extérieures macroscopiques. Quand un système reçoit de l'énergie sous forme de travail (mécanique ou électrique), un mouvement cohérent est communiqué à ses particules.

### ❑ Travail des forces de pression

Un système soumis à une pression extérieure $P_{\text{ext}}$ reçoit un travail élémentaire $\boxed{\delta W = -P_{\text{ext}} \, \mathrm{d}V}$ où $\mathrm{d}V$ est le volume élémentaire balayé par les parties mobiles du système (qui correspond généralement à la variation de volume du système). Au cours d'une transformation quelconque entre l'état initial I et l'état final F, le travail reçu est alors $\boxed{W = -\int_{V_\text{I}}^{V_\text{F}} P_{\text{ext}} \, \mathrm{d}V}$.

⇨ **Méthode 2.1. Calcul du travail des forces de pression**

Cas d'une transformation réversible

Lors d'une transformation réversible, on a $P = P_{\text{ext}}$ d'où $\boxed{W_{\text{rév}} = -\int_{V_\text{I}}^{V_\text{F}} P \, \mathrm{d}V}$.

Dans un **diagramme de Clapeyron** (ou de Watt) $P = f(V)$, $|W|$ est égal à l'aire sous la courbe décrivant la transformation, $W > 0$ si $V$ diminue (compression), $W < 0$ si $V$ augmente (détente).

## ■ Transfert thermique

### ❑ Notion de transfert thermique

Le **transfert thermique** $Q$ (ou **chaleur**) correspond à de l'énergie échangée au niveau microscopique entre les particules du système et le milieu extérieur.

On distingue qualitativement trois grands types de transferts thermiques :
- la **conduction**, transfert thermique par diffusion de proche en proche dans la matière ;
- la **convection**, transfert thermique par l'intermédiaire d'un mouvement de fluide ;
- le **rayonnement**, transfert thermique par l'intermédiaire d'une onde électromagnétique.

Une paroi est dite **diatherme** (ou **diathermane**) si elle permet le transfert thermique ; dans le cas contraire, elle est dite **athermane** (ou **calorifugée**).

⇨ **Méthode 2.2. Calcul d'un transfert thermique**

### ❑ Expressions particulières de flux thermiques

#### Transfert thermique par conduction en régime stationnaire

La relation entre la **puissance thermique**, ou **flux thermique** (noté $\mathcal{P}_{th}$ ou $\Phi$), et la différence de température entre deux points 1 et 2 d'un matériau a la même forme que la loi d'Ohm :

$$\boxed{\Phi_{1\to 2} = \frac{T_1 - T_2}{R_{th}}} \text{ ou encore } \boxed{\Phi_{1\to 2} = G_{th}(T_1 - T_2)} \text{ avec } G_{th} = \frac{1}{R_{th}} > 0 .$$

La **résistance thermique** $R_{th}$ (en $\mathrm{K \cdot W^{-1}}$) et la **conductance thermique** $G_{th}$ (en $\mathrm{W \cdot K^{-1}}$) dépendent de la nature du matériau et de sa géométrie. Dans ces formules, la différence de température thermodynamique $T_1 - T_2$, en kelvins (K), peut être remplacée par la différence de température Celsius $\theta_1 - \theta_2$, qui a la même valeur en degrés Celsius (°C).

#### Transfert thermique conducto-convectif : loi de Newton

À l'interface entre un solide et un fluide, les phénomènes de conduction et de convection sont indissociables, et peuvent être décrits par la loi phénoménologique de Newton :

$$\boxed{\Phi_{s\to f} = h(T_s - T_f)S}$$

où $S$ est la surface de contact et $h$ le **coefficient de transfert thermique** (en $\mathrm{W \cdot K^{-1} \cdot m^{-2}}$).

### ❑ Rayonnement du corps noir

Lorsqu'un corps reçoit un rayonnement électromagnétique, il peut le réfléchir, le laisser passer ou l'absorber. Le **corps noir** est un modèle de corps qui absorbe la totalité du rayonnement reçu ; il décrit assez bien des objets noirs usuels (charbon…), mais aussi les étoiles. En effet, un corps noir émet lui-même un rayonnement électromagnétique., dans un large domaine de longueurs d'onde (principalement dans l'infrarouge, la lumière visible et l'ultraviolet).
Lorsqu'un corps noir est en équilibre thermodynamique à une température $T$, son rayonnement dépend uniquement de $T$ et non de la composition du corps, et il obéit aux deux lois suivantes.

#### Loi de déplacement de Wien

La longueur d'onde d'émission maximale vérifie : $\boxed{\lambda_{max} T = b}$ avec $b = 2{,}898 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{m \cdot K}$.

#### Loi de Stefan–Boltzmann

Le flux émis par unité de surface du corps noir a pour expression : $\boxed{\varphi = \sigma T^4}$ avec $\sigma = 5{,}670 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}}$ (constante de Stefan). Pour une surface $S$ : $\Phi = \sigma S T^4$.

### ❑ Transformation adiabatique

Une transformation au cours de laquelle il n'y a pas de transfert thermique avec l'extérieur ($Q = 0$) est qualifiée d'**adiabatique**.
Cela peut correspondre à une transformation où le système est entouré de parois athermanes, ou bien à une transformation trop rapide pour que les transferts thermiques puissent avoir lieu.

### ❑ Thermostat

On appelle **thermostat** (ou **source de chaleur**) un système fermé n'échangeant pas de travail avec l'extérieur, mais capable d'échanger un transfert thermique sans que sa température varie.
En pratique, c'est un système de taille beaucoup plus grande que ceux avec lesquels il est mis en contact : ses capacités thermiques sont considérées comme infinies.

# ■ Enthalpie

### ❑ Définition et utilisation pour le premier principe

L'**enthalpie** est une fonction d'état extensive définie par $\boxed{H = U + PV}$.

Pour une transformation *monobare* entre deux états I et F tels que $P_\text{I} = P_\text{F} = P_\text{ext}$, le premier principe s'écrit : $\boxed{\Delta H = Q + W'}$ avec $W'$ le travail autre que celui des forces de pression.

### ❑ Cas du gaz parfait

L'enthalpie du gaz parfait ne dépend que de la température : $\boxed{H^\text{GP} = H^\text{GP}(T)}$.

La **capacité thermique à pression constante** $C_P$ du gaz parfait est définie par la relation : $\boxed{\Delta H^\text{GP} = C_P\,\Delta T}$. Pour une transformation infinitésimale, on a ainsi : $\boxed{\mathrm{d}H^\text{GP} = C_P\,\mathrm{d}T}$.

On définit aussi les capacités thermiques molaire $C_{P,\text{m}} = C_P/n$ et massique $c_P = C_P/m$.

#### Relation de Mayer

Pour tout gaz parfait : $H = U + nRT$ d'où $\boxed{C_P = C_V + nR}$ ou encore $C_{P,\text{m}} = C_{V,\text{m}} + R$.

#### Loi de Laplace

Pour une transformation adiabatique et réversible d'un gaz parfait : $PV^\gamma = \text{cte}$ avec $\gamma = \dfrac{C_P}{C_V}$.

### ❑ Cas d'une phase condensée idéale

Pour une phase condensée, $PV \ll U$ d'où $H \approx U$. Ainsi, pour une phase condensée idéale : $\boxed{H^\text{PC} \approx H^\text{PC}(T)}$, $C_P \approx C_V$ (notée $C$), $\boxed{\Delta H^\text{PC} \approx \Delta U^\text{PC} \approx C\,\Delta T}$ et $\boxed{\mathrm{d}H^\text{PC} \approx \mathrm{d}U^\text{PC} \approx C\,\mathrm{d}T}$.

L'eau liquide a une capacité thermique massique élevée ($c = 4{,}18\ \text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$) lui permettant d'emmagasiner beaucoup d'énergie sans trop s'échauffer, d'où son utilisation fréquente dans les systèmes d'échanges thermiques.


⇨ **Méthode 2.3. Détermination de l'état final avec l'équation d'état**
⇨ **Méthode 2.4. Détermination de l'état final avec le premier principe**
⇨ **Méthode 2.5. Détermination de l'état final avec la loi de Laplace**
⇨ **Méthode 2.8. Établissement de l'équation différentielle pour la température d'un système**
⇨ **Méthode 2.9. Résolution d'une équation différentielle d'ordre 1**


### ❑ Cas du corps pur diphasé

L'**enthalpie massique de transition de phase** à la température $T$ est la différence des enthalpies massiques d'un corps pur dans la phase 2 et dans la phase 1, à la même température $T$ et à la pression d'équilibre $P(T)$ : $\boxed{\Delta_{1\to2}h(T) = h_2(T) - h_1(T)}$ (en $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$ ou en $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Elle est aussi notée $\ell_{1\to2}(T)$, et anciennement appelée *chaleur latente de changement d'état*.

Lors d'un changement d'état isotherme entre deux phases 1 et 2, l'enthalpie d'un système de masse totale $m$ varie de $\boxed{\Delta H(T) = \Delta m_2 \times \Delta_{1\to2}h(T) = m\,\Delta x_2 \times \Delta_{1\to2}h(T)}$.


⇨ **Méthode 2.6. Détermination d'un état final par hypothèse et validation**
⇨ **Méthode 2.7. Calcul d'une variation d'enthalpie par décomposition en étapes**

# ■■ Méthodes

## ■ Comment calculer les transferts énergétiques au cours d'une transformation ?

### ❑ Méthode 2.1. Calcul du travail des forces de pression

Pour une transformation ayant des propriétés particulières, partir de la définition $W = -\int_{V_I}^{V_F} P_{ext} \mathrm{d}V$ et calculer l'intégrale avec les hypothèses et l'expression de $P_{ext}$.

⇨ **Exercices 2.1, 2.2, 2.4**

– Transformation isochore
$V = \text{cte}$ soit $\mathrm{d}V = 0$, donc $\boxed{W = 0}$.

– Transformation monobare
$P_{ext} = \text{cte}$ : on peut la sortir de l'intégrale, donc $\boxed{W = -P_{ext}\,\Delta V}$.

– Transformation isotherme réversible pour un gaz parfait
$P_{ext} = P$ car la transformation est réversible, et $P = \dfrac{nRT}{V}$ d'après l'équation d'état. La transformation étant isotherme ($T = \text{cte}$) et le système fermé ($n = \text{cte}$), on peut sortir le facteur $nRT$ de l'intégrale :

$$W = -nRT\int_{V_I}^{V_F} \frac{\mathrm{d}V}{V} = -nRT\left[\ln V\right]_{V_I}^{V_F} = -nRT(\ln V_F - \ln V_I) \text{ soit } \boxed{W = -nRT\ln\frac{V_F}{V_I} = +nRT\ln\frac{P_F}{P_I}}.$$

– Transformation adiabatique
$Q = 0$ donc $\boxed{W = \Delta U}$.

### ❑ Méthode 2.2. Calcul d'un transfert thermique

– Si le transfert thermique se fait selon un mécanisme entièrement décrit, on peut utiliser la formule correspondante : loi d'Ohm thermique, loi de Newton.
– Si on ne connaît pas complètement les modalités du transfert thermique, il peut être calculé à partir du premier principe par la relation : $Q = \Delta U - W$ (en l'absence de variation d'énergie cinétique). La variation d'énergie interne $\Delta U$ se calcule en fonction du fluide étudié, et le travail $W$ à l'aide de la méthode précédente.
– Pour certaines transformations particulières, on obtient des résultats simples.

⇨ **Exercices 2.1, 2.2, 2.15**

– Transformation adiabatique
Par définition : $\boxed{Q = 0}$.

– Transformation isochore
$W = 0$ donc $\boxed{Q = \Delta U}$.

– Transformation monobare entre deux états I et F tels que $P_I = P_F = P_{ext}$

$U_F - U_I = W + Q$ avec $W = -\int_{V_I}^{V_F} P_{ext}\,\mathrm{d}V = -P_{ext}(V_F - V_I) = -P_F V_F + P_I V_I$ donc
$(U_F + P_F V_F) - (U_I + P_I V_I) = Q$ soit finalement $\boxed{Q = \Delta H}$.

## ■ Comment déterminer l'état final d'une transformation en l'absence de transition de phase ?

### ❑ Méthode 2.3. Détermination de l'état final avec l'équation d'état

Dans le cas où l'équation d'état du fluide est connue, ainsi que toutes les autres grandeurs d'état à l'exception de la grandeur finale recherchée, cette dernière peut être calculée en utilisant l'équation d'état.

⇨ **Exercices 2.1, 2.2**

Un gaz parfait enfermé dans une enceinte de volume $V_0 = 2{,}00$ L, initialement à la pression $P_0 = 1{,}00$ bar et à la température $T_0 = 300$ K subit une compression qui l'amène au volume $V_1 = 1{,}00$ L et à pression $P_1 = 3{,}00$ bar. Quelle est sa température finale $T_1$ ?

À $n$ constant, l'équation d'état du gaz parfait conduit à $\boxed{T_1 = \frac{P_1 V_1}{P_0 V_0} T_0}$ soit $T_1 = 450$ K.

### ❑ Méthode 2.4. Détermination de l'état final avec le premier principe

Dans le cas où il est possible de déterminer $W$ et $Q$ indépendamment sans utiliser le premier principe, l'application du premier principe permet de déterminer l'état final (la température finale pour un gaz parfait).

⇨ **Exercices 2.4, 2.5, 2.6**

Soit une compression adiabatique d'une quantité $n$ d'un gaz parfait diatomique, passant d'un volume initial $2V_0$ à un volume final $V_0$ sous l'effet d'un piston exerçant une pression extérieure constante $P_0$ sur le gaz. $T_0$ étant la température initiale, on cherche la température finale $T_1$.
La détente est adiabatique donc le transfert thermique reçu par le gaz est nul : $Q = 0$.
En outre, la transformation est monobare d'où $W = -P_0(V_0 - 2V_0) = P_0 V_0$.

Au cours de la transformation, l'énergie interne du gaz parfait diatomique a varié de $\Delta U = \frac{5}{2} nR(T_1 - T_0)$. L'application du premier principe au gaz donne : $\boxed{T_1 = T_0 + \frac{2P_0V_0}{5nR} = \frac{6}{5}T_0}$.

### ❑ Méthode 2.5. Détermination de l'état final avec la loi de Laplace

Pour pouvoir utiliser la loi de Laplace (qui sera donnée dans un énoncé, si nécessaire), il faut que le corps soit un *gaz parfait* et que la transformation soit *adiabatique et réversible*. Connaissant les autres grandeurs d'état, on utilise la loi de Laplace pour trouver la grandeur finale recherchée :

– soit sous sa forme fondamentale $PV^\gamma = \text{cte}$ ;

– soit sous l'une des formes équivalentes $TV^{\gamma-1} = \text{cte}$ ou $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cte}$ (obtenues en combinant $PV^\gamma = \text{cte}$ avec l'équation d'état du gaz parfait).

⇨ **Exercices 2.4**

Un gaz parfait diatomique ( $\gamma = 1{,}4$ ), sous pression initiale $P_0 = 1{,}0$ bar , subit une compression adiabatique et réversible qui le fait passer d'un volume $V_0$ à un volume $V_1 = V_0/10$ : quelle est la pression finale $P_1$ ?

Compte tenu des hypothèses, il est possible d'appliquer les relations de Laplace : $P_0V_0^\gamma = P_1V_1^\gamma$ soit $\boxed{P_1 = P_0\left(\frac{V_0}{V_1}\right)^\gamma}$. AN $P_1 = 25$ bar .

## ■ Comment étudier une transformation avec transition de phase ?

### ❑ Méthode 2.6. Détermination d'un état final par hypothèse et validation

− Émettre une hypothèse sur la composition finale : mélange diphasé ou bien une seule des deux phases possibles.

− Calculer en conséquence le paramètre restant à déterminer, en fonction des conditions de l'expérience : dans l'hypothèse diphasée on cherche la composition du mélange ; dans l'hypothèse monophasée on cherche la température ou la pression.

− Vérifier la validité de l'hypothèse de départ. Si les calculs conduisent à une composition incohérente, ou à une température ou pression finale incompatible avec l'hypothèse, recommencer l'étude en émettant une autre hypothèse sur la composition finale.

⇨ **Exercice 2.16**

On introduit dans un calorimètre aux parois calorifugées et de capacité thermique négligeable une masse $m = 1{,}00$ kg d'eau liquide initialement à 20 °C. On y ajoute 0,50 kg de glace à 0 °C. Déterminer la composition et la température finale. On suppose que la transformation a lieu à pression constante $P = 1{,}0$ bar. On donne : $\Delta_{\text{fus}}h = 3{,}3 \cdot 10^2$ kJ·kg$^{-1}$ (enthalpie massique de fusion de l'eau à 0 °C) et $c = 4{,}2$ kJ·K$^{-1}$·kg$^{-1}$ (capacité thermique de l'eau liquide).

Compte tenu des masses d'eau et de glace mises en jeu, on peut supposer que le refroidissement de l'eau dégage une énergie permettant de faire fondre uniquement une partie de la glace dans le calorimètre. On suppose donc que l'état final est un mélange d'eau liquide et solide à 0 °C.

Pour le système {eau + glace}, $\Delta H = Q_P = 0$ dans le calorimètre. L'enthalpie étant une fonction d'état, on calcule sa variation au cours de cette transformation en imaginant un chemin qui amène d'abord la masse d'eau de 20 °C à 0 °C, et fait ensuite fondre une masse $m'$ de glace, d'où : $\Delta H = 0 = \Delta H_{\text{refroidissement}} + \Delta H_{\text{fonte}} = mc(T_{\text{f}} - T_{\text{i}}) + m'\Delta_{\text{fus}}h$

avec $T_{\text{f}} = 273$ K et $T_{\text{i}} = 293$ K. On en déduit $m' = \dfrac{mc(T_{\text{i}} - T_{\text{f}})}{\Delta_{\text{fus}}h}$. AN $m' = 0{,}25$ kg $< m$.

Le résultat cohérent obtenu valide l'hypothèse de départ. Finalement, la composition du mélange à l'équilibre est : 0,25 kg de glace et 1,25 kg d'eau, le tout à 0 °C.

### ❑ Méthode 2.7. Calcul des variations d'enthalpie par décomposition en étapes

L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation sur une transformation complexe peut toujours être calculée en imaginant un chemin en plusieurs étapes, au cours desquelles il ne se passe qu'une chose à la fois : variation de température pour une phase seule, changement d'état à une température donnée. Dans le cas d'un équilibre liquide-vapeur, ce chemin peut être visualisé sur le diagramme $(P,v)$.

On additionne alors les variations d'enthalpie sur chacune des étapes, en utilisant les différentes formules :

– pour un liquide seul ou un solide seul (considéré comme une phase condensée idéale de capacité thermique massique $c$), $\Delta h = c(T_2 - T_1)$ ;

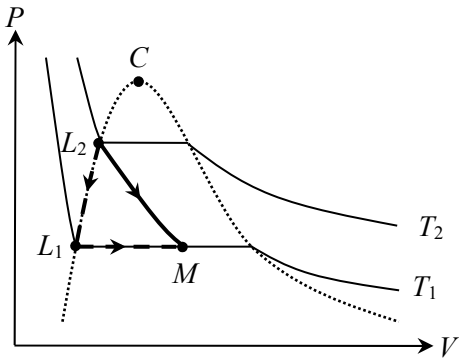
– pour un gaz seul (considéré comme un gaz parfait), $\Delta h = c_P(T_2 - T_1)$ ;

– pour une transition de phase à la température $T$, $\Delta h = \Delta x_2 \times \Delta_{1\to 2}h(T)$ avec $\Delta x_2$ la variation du titre massique de la phase 2.

⇨ **Exercices 2.15, 2.16**

On fait subir une détente isenthalpique (dite de Joule–Kelvin) à de l'ammoniac, de l'état liquide $L_2$ ($P_2 = 6{,}2$ bar, $T_2 = 283$ K) à l'état diphasé $M$ ($P_1 = 1{,}9$ bar, $T_1 = 253$ K). On donne $\Delta_{\text{vap}}h(T_1) = 1{,}3 \cdot 10^3$ kJ·kg$^{-1}$ et $c = 4{,}6$ kJ·K$^{-1}$·kg$^{-1}$ pour l'ammoniac liquide.

On cherche à exprimer la variation d'enthalpie massique $\Delta h = h_M - h_{L_2}$, puis à en déduire le titre massique en vapeur final $x_M$.




La détente est isenthalpique donc $\Delta h = h_M - h_{L_2} = 0$.
L'enthalpie étant une fonction d'état, on peut calculer sa variation sur le chemin $L_2L_1M$ : $\Delta h = \left(h_M - h_{L_1}\right) + \left(h_{L_1} - h_{L_2}\right)$
d'où $x_M \Delta_{\text{vap}} h(T_1) + c(T_1 - T_2) = 0$.
On en déduit $x_M = \dfrac{c(T_2 - T_1)}{\Delta_{\text{vap}} h(T_1)}$. AN $x_M = 0{,}11$. Ainsi, 11 % du liquide s'est vaporisé au cours de la détente.

## ■ Comment obtenir l'évolution temporelle de la température d'un système en contact avec un thermostat ?

### ❑ Méthode 2.8. Établissement de l'équation différentielle pour la température d'un système

On cherche à connaître l'évolution temporelle de la température $T$ d'un système, incompressible et indilatable, en contact avec un thermostat de température $T_{\text{th}}$, l'ensemble étant isolé. Quand on cherche une fonction en physique, comme ici la fonction $T(t)$, la démarche consiste à établir une équation différentielle vérifiée par cette fonction, en appliquant des lois physiques ; puis à résoudre cette équation différentielle avec une méthode mathématique, en tenant compte des conditions initiales (cette partie est détaillée dans la méthode suivante).
– La loi à appliquer ici est le premier principe, écrit sous forme infinitésimale, c'est-à-dire entre deux instants très proches $t$ et $t + \mathrm{d}t$. La variation d'énergie interne ou d'enthalpie s'écrit avec la formule d'une phase condensée idéale ; et le transfert thermique entre le système et le thermostat s'écrit avec la loi de Newton.
– En divisant tous les termes par $\mathrm{d}t$, on obtient une équation différentielle.

⇨ **Exercices 2.8, 2.9**

On peut écrire le premier principe, appliqué au système, sous sa forme de base utilisant l'énergie interne : $\mathrm{d}U = \delta W + \delta Q$.
Pour une phase condensée idéale, on peut négliger les variations de volume donc le travail des forces de pression ; et dans la situation envisagée il n'y a pas d'autre travail : $\delta W = 0$.
Le transfert thermique avec un thermostat extérieur, tel que l'atmosphère, s'exprime avec la loi de Newton : $\delta Q = -\Phi_{\text{s}\to\text{th}}\,\mathrm{d}t = -h(T - T_{\text{th}})S\,\mathrm{d}t$ avec $S$ la surface de contact et $h$ le coefficient d'échange.
Enfin, pour une phase condensée idéale de capacité thermique $C$, $\mathrm{d}U = C\,\mathrm{d}T$.
On obtient donc l'équation : $C\,\mathrm{d}T = -h(T - T_{\text{th}})S\,\mathrm{d}t$.

Une autre manière de raisonner est de considérer que la transformation, au contact de l'atmosphère, est monobare sous la pression atmosphérique : le premier principe peut alors s'écrire $\mathrm{d}H = \delta W' + \delta Q$ avec $\delta W'$ le travail autre que celui des forces de pression. Comme $\mathrm{d}H = \mathrm{d}U = C\,\mathrm{d}T$ pour une phase condensée idéale, on retrouve $C\,\mathrm{d}T = -h(T - T_{\text{th}})S\,\mathrm{d}t$.

Finalement, on divise tous les termes par $\mathrm{d}t$ : $C\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = -hS(T - T_{\text{th}})$. On regroupe habituellement au premier membre tous les termes contenant la fonction et ses dérivées : $C\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} + hST(t) = hST_{\text{th}}$. C'est une équation différentielle linéaire d'ordre 1 à coefficients constants.

Il est d'usage de la mettre sous la forme canonique $\boxed{\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} + \dfrac{1}{\tau}T(t) = \dfrac{T_{\text{th}}}{\tau}}$ en posant $\boxed{\tau = \dfrac{C}{hS}}$, qui est le **temps de relaxation** (ou **constante de temps**) du phénomène.

### ❑ Méthode 2.9. Résolution d'une équation différentielle d'ordre 1

La résolution d'une équation différentielle de la forme $\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} + \dfrac{1}{\tau}T(t) = \dfrac{T_{\text{th}}}{\tau}$ se fait en trois étapes.

– Il faut d'abord écrire la forme de la *solution générale de l'équation sans second membre*, qui comporte une constante multiplicative à déterminer.

– L'équation à résoudre comportant un second membre (terme non nul), la seconde étape est la détermination de la *solution particulière* qui a la même forme que le second membre, donc constante dans notre cas. La *solution générale* de l'équation étudiée est alors la somme des deux résultats précédents.

– On détermine finalement la constante inconnue avec une condition initiale.

⇨ **Exercice 2.8**

– L'équation différentielle sans second membre (c'est-à-dire avec second membre nul) associée à l'équation ci-dessus est : $\dfrac{\mathrm{d}T_{\text{sgs}}}{\mathrm{d}t} + \dfrac{1}{\tau}T_{\text{sgs}}(t) = 0$. Sa solution générale est : $T_{\text{sgs}}(t) = Ae^{-t/\tau}$.

– La solution particulière *constante* est donnée par $\dfrac{\mathrm{d}T_{\text{sp}}}{\mathrm{d}t} + \dfrac{1}{\tau}T_{\text{sp}} = \dfrac{T_{\text{th}}}{\tau}$, soit $T_{\text{sp}} = T_{\text{th}}$ $\left(\text{puisque } \dfrac{\mathrm{d}T_{\text{sp}}}{\mathrm{d}t} = 0 \text{ pour une constante}\right)$.

– La solution générale complète est donc : $T(t) = T_{\text{sgs}}(t) + T_{\text{sp}} = Ae^{-t/\tau} + T_{\text{th}}$. Si la condition initiale est notée $T(0) = T_0$, on trouve $A = T_0 - T_{\text{th}}$ d'où finalement $\boxed{T(t) = (T_0 - T_{\text{th}})e^{-t/\tau} + T_{\text{th}}}$.
La température $T$ du système tend vers celle $T_{\text{th}}$ du thermostat avec lequel il est en contact.

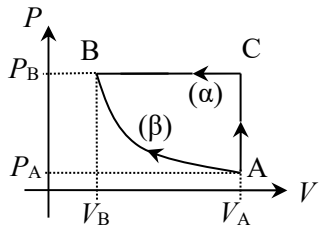
# ■■ Vrai/Faux

| | | Vrai | Faux |
|---|---|---|---|
| **1.** | Au cours d'une transformation quelconque, toutes les grandeurs d'état sont définies à chaque instant. | ☐ | ☐ |
| **2.** | Au cours d'une transformation monobare, la pression $P$ du système est constante. | ☐ | ☐ |
| **3.** | Une transformation monotherme et réversible est isotherme. | ☐ | ☐ |
| **4.** | Au cours d'une transformation quelconque, le travail reçu par un gaz soumis uniquement aux forces de pression est $W = -\int_{V_I}^{V_F} P\,\mathrm{d}V$. | ☐ | ☐ |
| **5.** | La présence de frottements rend la transformation irréversible. | ☐ | ☐ |
| **6.** | La résistance thermique est une grandeur toujours positive. | ☐ | ☐ |
| **7.** | Par définition de l'enthalpie, $\Delta H = Q$. | ☐ | ☐ |
| **8.** | Un système qui n'échange pas de transfert thermique garde une température constante. | ☐ | ☐ |
| **9.** | Si un système reçoit de la chaleur ($Q > 0$), sa température augmente. | ☐ | ☐ |
| **10.** | Les variations d'énergie interne et d'enthalpie sont considérées comme égales pour une phase condensée idéale. | ☐ | ☐ |

# ■■ Énoncé des exercices

## ■ Bilan énergétique pour un gaz parfait

### ❑ Exercice 2.1. Transformations d'un gaz parfait



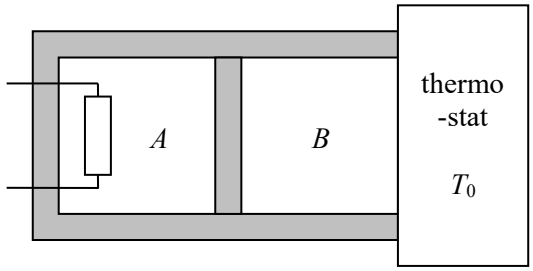

On fait passer une certaine quantité de gaz parfait d'un état d'équilibre A $(P_A, V_A, T_A)$ à un autre état d'équilibre B $(P_B = 3P_A, V_A, T_A)$ par deux chemins distincts :

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

Déterminer $T_B$ et $V_B$ ainsi que les travaux et transferts thermiques reçus par le gaz au cours des transformations α et β. Commenter les résultats obtenus.

### ❑ Exercice 2.2. Déplacement d'un piston par chauffage*

Un cylindre fermé horizontal est divisé en deux compartiments $A$ et $B$ de même volume $V_0$ par un piston de capacité thermique négligeable, coulissant sans frottement. $A$ et $B$ contiennent une même quantité $n$ d'un gaz parfait de capacité thermique molaire $C_{V,m}$, à la pression $P_0$ et à la température $T_0$.




Le piston, la surface latérale du cylindre et la surface de base du compartiment $A$ sont athermanes ; la surface de base de $B$ est diathermane et en contact avec un thermostat qui maintient toujours $B$ à la température $T_0$.
Le compartiment $A$ est porté très lentement à la température $T_1$ par une résistance chauffante placée à l'intérieur.

**1.** Déterminer dans l'état d'équilibre final les volumes $V_A$ et $V_B$ et les pressions $P_A$ et $P_B$, en fonction de $P_0$, $V_0$, $T_1$ et $T_0$.

**2.** Déterminer les variations d'énergie interne $\Delta U_A$ et $\Delta U_B$ des quantités de gaz de chaque compartiment.

**3.** Quelle est la nature de la transformation du gaz en $B$ ? Déterminer le travail échangé par ce gaz avec l'extérieur. En déduire le transfert thermique $Q_B$ qu'il a échangé, en fonction de $n$, $R$, $T_1$ et $T_0$.

**4.** Déterminer finalement le transfert thermique $Q_A$ reçu par $A$ de la part de la résistance.

### ❑ Exercice 2.3. Détente de Joule et Gay-Lussac

Au XIX$^{e}$ siècle, James JOULE et Louis Joseph GAY-LUSSAC imaginaient le dispositif suivant pour étudier les propriétés des gaz réels. Deux compartiments aux parois calorifugées et indéformables communiquent par un robinet. Ce robinet, initialement fermé, sépare le compartiment (1), de volume $V_1$, initialement rempli d'une quantité $n$ de gaz en équilibre à la température $T_\text{I}$, du compartiment (2), de volume $V_2$, dans lequel on a fait le vide. On ouvre le robinet et on attend l'établissement d'un nouvel équilibre, caractérisé par une température $T_\text{F}$ du gaz dans les deux compartiments.

**1.** Montrer que l'énergie interne $U$ du gaz ne varie pas au cours de la transformation. Cette propriété dépend-elle de la nature du gaz ?

**2.** Déterminer la température $T_\text{F}$ dans le cas où le gaz subissant la détente est supposé parfait.

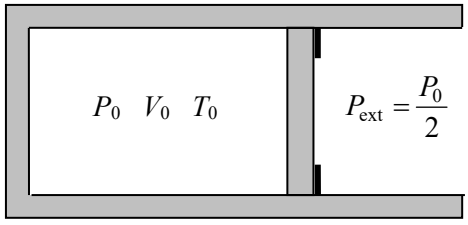
**3.** Supposons maintenant que l'expérience est réalisée avec de l'argon, décrit par le modèle de Van der Waals : son énergie interne s'écrit $U = n C_{V,\text{m}} T - \dfrac{n^2 a}{V}$ avec $C_{V,\text{m}} = 12\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $a$ une constante positive caractéristique du gaz étudié.

**a)** Nommer la constante $C_{V,\text{m}}$ et donner son interprétation physique.

**b)** Expérimentalement, on constate que la température du gaz diminue au cours de la détente : $\Delta T = T_\text{F} - T_\text{I} = -5{,}4\ \text{K}$ pour $V_1 = V_2 = 1{,}0\ \text{L}$ et $n = 1{,}0\ \text{mol}$.
En déduire la valeur du coefficient $a$ de l'argon.

### ❑ Exercice 2.4. Détente d'un gaz parfait

Une quantité $n$ d'un gaz, supposé parfait, est enfermée dans un récipient aux parois calorifugées ; l'une des parois est mobile horizontalement, sans frottement. Dans l'état initial (figure ci-contre), la paroi est bloquée et le gaz occupe un volume $V_0$, à une température $T_0$ et sous une pression $P_0$.




La pression de l'air extérieur est constante : $P_\text{ext} = \dfrac{P_0}{2}$.

Pour un gaz parfait, la capacité thermique s'écrit $C_V = \dfrac{nR}{\gamma - 1}$ avec $\gamma = \dfrac{C_P}{C_V}$, et on peut appliquer la loi de Laplace à une transformation adiabatique réversible : $PV^\gamma = \text{cte}$.

**1.** On débloque la paroi mobile et le gaz se détend alors spontanément, jusqu'à un nouvel état d'équilibre caractérisé par les paramètres $V_1$, $T_1$ et $P_1$.

**a)** Déterminer simplement la pression finale $P_1$.

**b)** Par application du premier principe, déterminer $V_1$ et $T_1$. Vérifier qu'il s'agit bien d'une détente. Le gaz s'est-il réchauffé ou refroidi ?

**2.** À partir du même état initial, on détend maintenant le gaz en déplaçant le piston très lentement, jusqu'à la même pression finale. Quelles sont alors les valeurs finales $V_1'$ et $T_1'$ ?

## ■ Bilan énergétique pour une phase condensée

### ❑ Exercice 2.5. Contact thermique entre deux solides

Deux solides $S_1$ et $S_2$ de capacités thermiques respectives $C_1$ et $C_2$ et de températures initiales $T_{01}$ et $T_{02}$ sont mis en contact. Des parois rigides et athermanes isolent l'ensemble de l'extérieur.

**1.** Déterminer l'expression de la température finale $T_f$ du système Σ constitué par la réunion des deux solides.

**2.** Faire l'application numérique dans le cas où $S_1$ est une masse $m_1 = 320$ g de fer ($c_1 = 444\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$) à la température initiale $T_{01} = 380$ K, et $S_2$ une masse $m_2 = 250$ g d'aluminium ($c_2 = 897\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$) à la température initiale $T_{02} = 280$ K.

### ❑ Exercice 2.6. Calorimétrie par méthode des mélanges

Un calorimètre contient une masse $m_1 = 95{,}0$ g d'eau à la température Celsius $t_1 = 20{,}0$ °C. On ajoute $m_2 = 71{,}0$ g d'eau à $t_2 = 50{,}0$ °C puis on referme bien le couvercle.

**1.** Quelle est la température d'équilibre final $t$ si l'on suppose qu'on peut négliger la capacité thermique du calorimètre et des accessoires (agitateur, thermomètre) ? On précisera bien les conditions d'application du premier principe.

**2.** La température finale réellement mesurée est $t' = 31{,}3$ °C. En déduire la « valeur en eau » du vase et des accessoires, c'est-à-dire la masse $\mu$ d'eau qui aurait la même capacité thermique. On donne pour l'eau : $c_e = 4{,}18\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$.

**3.** Le même calorimètre contient maintenant $m_e = 100$ g d'eau à $t_e = 15{,}0$ °C. On y plonge un bloc métallique, de masse $m_m$ et de capacité thermique massique $c_m = 444\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$, sortant d'une étuve à $t_m = 95{,}0$ °C. La température d'équilibre final étant $t'' = 16{,}7$ °C, calculer la masse $m_m$.

### ❑ Exercice 2.7. Détermination d'une masse molaire par calorimétrie

Madame Michu a acheté chez un antiquaire une statue garantie en or massif, de masse $m = 860$ g. Pour vérifier sa composition, elle souhaite mesurer la capacité thermique massique $c$ du métal qui la constitue. Pour cela elle plonge la statue, à la température initiale $T_0 = 293$ K, dans une masse $m_e = 300$ g d'eau, de température initiale $T_e = 353$ K et de capacité thermique massique $c_e = 4{,}18\cdot10^3\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$, contenue dans un calorimètre (aux parois parfaitement athermanes) initialement à la température $T_e$, et elle mesure alors la température finale $T_f$ du système Σ {eau + statue + calorimètre} à l'équilibre thermodynamique.

On définit la masse équivalente en eau du calorimètre μ par la relation $\mu = C_{cal}/c_e$ avec $C_{cal}$ la capacité thermique du calorimètre, sa valeur est $\mu = 40$ g. Pendant toute la transformation, le système Σ est en contact avec l'atmosphère où règne une pression $P_0$.

**1.** Déterminer la capacité thermique $c$ du solide en fonction de $m_0$, $m$, $\mu$, $c_e$, $T_f$ et $T_0$. Faire l'application numérique, sachant que la température finale mesurée est $T_f = 346$ K.

**2.** Pour tous les métaux à température ordinaire, la capacité thermique molaire a la même valeur $C_m = 3R = 24{,}9\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (loi de Dulong et Petit). En déduire la masse molaire du métal constituant la statue et la comparer à celle de l'or ($M_{Au} = 197\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : Madame Michu s'est-elle fait arnaquer ?

## ■ Évolution temporelle d'un système

### ❑ Exercice 2.8. Chauffage d'une chambre

La chambre de Toto est séparée de l'extérieur par des murs en béton. L'atmosphère extérieure constitue un thermostat de température $T_0 = 280\ \text{K}$. La température $T(t)$ à l'intérieur de la chambre et sur ses murs est supposée uniforme mais non constante. La puissance perdue par la pièce à cause des fuites thermiques est égale à $\mathcal{P}_{th} = \dfrac{1}{R}\big(T(t) - T_0\big)$ avec $R = 2{,}00\cdot10^{-2}\ \text{K}\cdot\text{W}^{-1}$ la résistance thermique des parois, et elle est chauffée par un radiateur délivrant une puissance $\mathcal{P} = 2{,}00\ \text{kW}$. La capacité thermique du système {local + murs} est $C = 1{,}50\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$.

À l'instant $t = 0$, la température est $T(0) = T_0$ et Toto allume le radiateur.

**1.** Établir l'équation différentielle vérifiée par la fonction $T(t)$.

**2.** Déterminer la solution $T(t)$ et tracer l'allure de cette fonction.

**3.** Calculer la température dans le local une fois le régime stationnaire établi. Toto devrait-il augmenter ou diminuer la puissance du radiateur ?

### ❑ Exercice 2.9. Température d'un conducteur ohmique*

Un conducteur ohmique de résistance $R = 1{,}00\ \text{k}\Omega$, assimilé à une phase condensée idéale de capacité thermique $C$, est placé dans l'air ambiant dont la température $T_0 = 293\ \text{K}$ (20 °C) est supposée constante. On modélise les transferts thermiques entre ces deux systèmes en supposant que le conducteur ohmique à la température $T$ reçoit pendant un intervalle de temps $\text{d}t$ un transfert thermique infinitésimal $\delta Q = a(T_0 - T)\,\text{d}t$ de la part de l'atmosphère (loi de Newton). À partir de $t = 0$, le conducteur ohmique est parcouru par un courant d'intensité $I = 100\ \text{mA}$ constante : il reçoit alors une puissance électrique $\mathcal{P}_{th} = RI^2$ (voir chapitre **4**).

**1.** Établir l'équation différentielle vérifiée par la température $T$ du conducteur ohmique pour $t \geq 0$. Quel est la durée caractéristique $\tau$ du phénomène décrit par cette équation ?

**2.** Au bout d'un temps suffisamment long, le conducteur ohmique atteint une température limite $T_l = 313\ \text{K}$ (40 °C). En déduire la valeur du coefficient $a$.

## ■ Analyse de la résistance thermique

### ❑ Exercice 2.10. Résistance en fonction des dimensions du conducteur

La résistance (électrique, thermique…) d'une portion de matériau conducteur dépend de ses dimensions géométriques et d'une grandeur caractéristique du matériau, sa *conductivité*. On