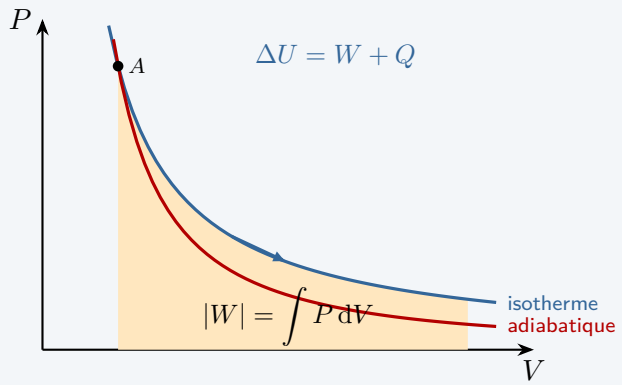
LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

Classes préparatoires aux grandes écoles
**MPSI — Physique-chimie**
Année 2026-2027

# T3 THERMODYNAMIQUE

# Premier principe pour un système fermé

Transformations — Travail des forces de pression — Transfert thermique — Énergie interne et enthalpie — Capacités thermiques — Détentes




> *C'est la seule théorie physique de portée universelle dont je suis convaincu que, dans le cadre où ses concepts fondamentaux s'appliquent, elle ne sera jamais renversée.*
>
> — Albert Einstein, à propos de la thermodynamique, *Notes autobiographiques* (1949)

physionova
physionova.academy

**Pr. CHARIFI**
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Transformations d'un gaz parfait »

# T3 — Premier principe

## Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Définir et reconnaître les transformations isochore, isobare, monobare, isotherme, monotherme, adiabatique et quasi-statique.
- Exprimer le travail des forces de pression ; l'interpréter comme une aire dans le diagramme de Clapeyron.
- Énoncer le premier principe pour un système fermé et distinguer fonctions d'état et grandeurs d'échange.
- Définir l'enthalpie et les capacités thermiques ; utiliser $\Delta H = Q_P$ pour une transformation monobare.
- Exploiter les lois de Joule et la relation de Mayer pour un gaz parfait ; le modèle $\mathrm{d}U \approx \mathrm{d}H \approx C\,\mathrm{d}T$ pour une phase condensée.
- Établir la loi de Laplace pour une adiabatique quasi-statique d'un gaz parfait.
- Exploiter les détentes de Joule–Gay-Lussac et de Joule–Thomson ; mener un bilan calorimétrique.

## Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. La simulation PhysioNova « Transformations d'un gaz parfait » trace en direct, dans le diagramme de Clapeyron, les transformations isochore, isobare, isotherme et adiabatique d'un gaz parfait et affiche $W$, $Q$ et $\Delta U$.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

## Table des matières

I Transformations d'un système fermé . . . 4
I.1 Vocabulaire . . . 4
I.2 Transformation quasi-statique, transformation réversible . . . 4
II Travail des forces de pression . . . 5
II.1 Expression élémentaire . . . 5
II.2 Cas usuels . . . 5
II.3 Interprétation dans le diagramme de Clapeyron . . . 6
III Transfert thermique . . . 7
IV Le premier principe . . . 7
IV.1 Énergie interne . . . 7
IV.2 Énoncé . . . 7
V Enthalpie et capacités thermiques . . . 9
V.1 Enthalpie . . . 9
V.2 Capacités thermiques . . . 9
VI Le gaz parfait . . . 9
VI.1 Lois de Joule et relation de Mayer . . . 10
VI.2 Transformation adiabatique quasi-statique : loi de Laplace . . . 10
VII Phases condensées et calorimétrie . . . 12
VII.1 Modèle de la phase condensée . . . 12
VII.2 Calorimétrie . . . 12
VIII Les détentes . . . 13
VIII.1 Détente de Joule–Gay-Lussac . . . 13
VIII.2 Détente de Joule–Thomson . . . 13

IX Synthèse . . . . . 14
X Exercices d'approfondissement . . . . . 15
XI Classiques des concours . . . . . 16

# I Transformations d'un système fermé

## I.1 Vocabulaire

**Définition — Transformation**

Une **transformation** fait passer un système d'un état d'équilibre initial (I) à un état d'équilibre final (F). On la qualifie de :

- **isochore** si le volume du système reste constant ;
- **isobare** si la pression du système est définie et constante tout au long de la transformation ;
- **monobare** si la pression extérieure $P_{\text{ext}}$ est constante (la pression du système n'est définie qu'à l'état initial et à l'état final, où elle vaut $P_{\text{ext}}$ si une paroi mobile le permet) ;
- **isotherme** si la température du système est définie et constante tout au long ;
- **monotherme** si le système n'échange de l'énergie thermique qu'avec un seul thermostat de température $T_0$ ;
- **adiabatique** s'il n'y a aucun transfert thermique entre le système et l'extérieur.

**Définition — Thermostat**

Un **thermostat** est un système dont la température $T_0$ reste constante quels que soient les transferts thermiques qu'il reçoit : sa capacité thermique est très grande devant celle du système étudié (atmosphère, océan, bain thermostaté).

## I.2 Transformation quasi-statique, transformation réversible

**Définition — Quasi-statique et réversible**

- Une transformation est **quasi-statique** si elle est suffisamment lente pour que le système passe par une suite continue d'états d'équilibre interne : ses variables d'état ($P$, $T$…) sont définies à chaque instant.
- Elle est **réversible** si, de plus, elle peut être parcourue en sens inverse par une inversion infinitésimale des contraintes extérieures ; le système est alors à chaque instant en équilibre avec l'extérieur ($P = P_{\text{ext}}$ si la paroi est mobile, $T = T_{\text{ext}}$ si elle est diatherme).

**Remarque**

Une transformation réversible est forcément quasi-statique, mais la réciproque est fausse (une compression lente avec frottements est quasi-statique et irréversible). Un critère intuitif : une transformation est irréversible si le film de son déroulement, projeté à l'envers, paraît absurde (un gaz qui se recomprime spontanément, un café qui se réchauffe seul). Les causes d'irréversibilité sont nombreuses : frottements, inhomogénéités de pression ou de température (contact entre deux corps de températures différentes, détente brutale), réactions chimiques, effet Joule… Une transformation réversible est un modèle limite. Le chapitre T4 donnera un critère quantitatif d'irréversibilité.

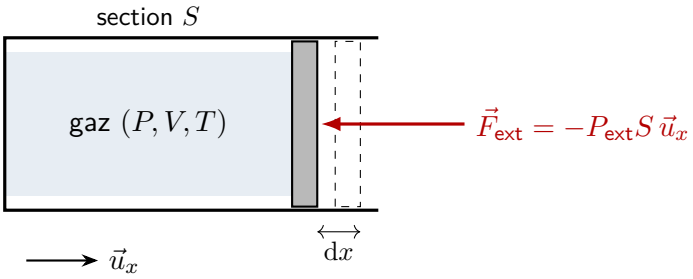
**☞ Méthode — Analyser l'énoncé d'une transformation** M

- « brutalement », « on lâche le piston », « on ouvre le robinet » : transformation irréversible, monobare si $P_{\text{ext}}$ est fixée ;

- « très lentement », « par petites étapes » : quasi-statique, que l'on supposera réversible en l'absence de frottements ;
- « parois calorifugées », « rapide » : adiabatique ; « parois diathermes au contact de l'atmosphère » : monotherme, et l'état final est à $T_0$.

# II Travail des forces de pression

## II.1 Expression élémentaire




**Travail élémentaire des forces de pression** R D

Le travail élémentaire reçu par un système dont le volume varie de $\mathrm{d}V$ sous l'action d'une pression extérieure $P_{\text{ext}}$ uniforme est

$$\delta W = -P_{\text{ext}}\,\mathrm{d}V$$

**Démonstration.** Le milieu extérieur exerce sur le piston (de masse négligeable, sans frottement) la force $\vec{F}_{\text{ext}} = -P_{\text{ext}} S\,\vec{u}_x$. Lors d'un déplacement $\mathrm{d}x\,\vec{u}_x$, le travail de cette force, transmis au gaz, vaut $\delta W = -P_{\text{ext}} S\,\mathrm{d}x = -P_{\text{ext}}\,\mathrm{d}V$ puisque le volume du gaz augmente de $\mathrm{d}V = S\,\mathrm{d}x$. Le résultat se généralise à une surface de forme quelconque. □

**✗ Attention, erreurs fréquentes**

- C'est la pression **extérieure** qui intervient, pas celle du gaz (qui peut ne pas être définie). Si le piston est pesant ou poussé par un opérateur, $P_{\text{ext}}$ désigne la pression **apparente** : par exemple $P_{\text{ext}} = P_0 + mg/S$ pour un piston horizontal de masse $m$ surmontant le gaz.
- Signe : $\delta W > 0$ lors d'une compression ($\mathrm{d}V < 0$) : le système **reçoit** effectivement du travail. Les grandeurs d'échange sont toujours comptées positivement lorsqu'elles sont reçues par le système.
- La notation $\delta W$ (et non $\mathrm{d}W$) rappelle que $W$ n'est pas la variation d'une fonction d'état.

## II.2 Cas usuels

**Travail des forces de pression** R

- Transformation **isochore** : $W = 0$.
- Transformation **monobare** : $W = -P_{\text{ext}}\,(V_F - V_I)$.
- Transformation **quasi-statique** (mécaniquement réversible, $P_{\text{ext}} = P$ à chaque instant) : $W = -\displaystyle\int_{V_I}^{V_F} P\,\mathrm{d}V$.

- Transformation **isotherme quasi-statique d'un gaz parfait** :

$$W = -nRT\ln\frac{V_F}{V_I} = nRT\ln\frac{P_F}{P_I}$$

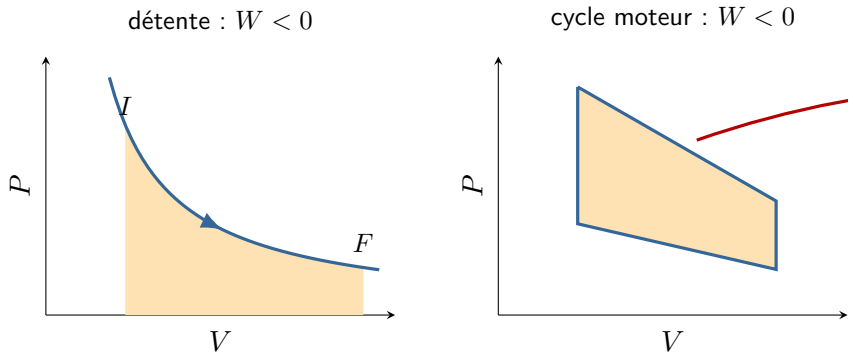
**Démonstration du dernier cas.** $P = nRT/V$ avec $T$ constante : $W = -nRT\displaystyle\int_{V_I}^{V_F}\frac{\mathrm{d}V}{V} = -nRT\ln\frac{V_F}{V_I}$, et $P_IV_I = P_FV_F$ donne la seconde forme. □

## II.3 Interprétation dans le diagramme de Clapeyron

**Interprétation graphique** R

Dans le **diagramme de Clapeyron** $(V, P)$, pour une transformation quasi-statique, $|W|$ est l'**aire sous la courbe** représentative. Pour un **cycle**, $|W|$ est l'**aire du cycle** :

- cycle parcouru dans le sens **horaire** : $W < 0$, le système fournit du travail, cycle **moteur** ;
- cycle parcouru dans le sens **trigonométrique** : $W > 0$, cycle **récepteur**.




## ☞ Exercices d'application

### EXERCICE 1 Trois chemins entre deux états ✦✧✧✧✧

Une mole de gaz parfait passe de $A$ ($P_A = 1{,}0\,\mathrm{bar}$, $T = 300\,\mathrm{K}$) à $B$ ($P_B = 2{,}0\,\mathrm{bar}$, $T = 300\,\mathrm{K}$) par trois chemins quasi-statiques : (1) isotherme ; (2) isochore jusqu'à $P_B$ puis isobare ; (3) isobare à $P_A$ jusqu'à $V_B$ puis isochore.

**Q-1)** Calculer $V_A$ et $V_B$, puis représenter les trois chemins dans le diagramme de Clapeyron.

**Q-2)** Calculer le travail reçu sur chaque chemin. Conclure.

### EXERCICE 2 Compression brutale ou lente ✦✦✧✧✧

Une mole de gaz parfait, dans un cylindre diatherme au contact de l'atmosphère (thermostat à $T_0 = 300\,\mathrm{K}$, $P_0 = 1{,}0\,\mathrm{bar}$), est comprimée jusqu'à l'équilibre sous la pression extérieure $P_1 = 5{,}0\,\mathrm{bar}$ : (a) brutalement (on pose une masse sur le piston) ; (b) très lentement.

**Q-1)** Montrer que l'état final est le même dans les deux cas.

**Q-2)** Calculer le travail reçu dans chaque cas et comparer.

# III Transfert thermique

**Définition — Transfert thermique**

Le **transfert thermique** $Q$ (ou « chaleur ») est l'énergie échangée par le système avec l'extérieur sous forme microscopique désordonnée, sans travail macroscopique. Trois modes de transfert existent :

- la **conduction** : transfert de proche en proche par chocs ou vibrations, sans déplacement macroscopique de matière (fond d'une casserole) ;
- la **convection** : transport d'énergie par déplacement macroscopique d'un fluide (radiateur, courants atmosphériques) ;
- le **rayonnement** : émission et absorption d'ondes électromagnétiques, possible dans le vide (rayonnement solaire).

**Définition — Résistance thermique**

En régime permanent, le flux thermique $\Phi$ (puissance thermique, en $\mathrm{W}$) qui traverse une paroi ou passe d'un solide à un fluide est souvent proportionnel à l'écart de température :

$$T_1 - T_2 = R_{\text{th}}\,\Phi$$

$R_{\text{th}}$ est la **résistance thermique** (en $\mathrm{K\cdot W^{-1}}$), analogue à une résistance électrique ($\Delta T \leftrightarrow U$, $\Phi \leftrightarrow I$). Pour les échanges conducto-convectifs entre un solide de surface $S$ et un fluide, la loi de Newton donne $\Phi = hS(T - T_{\text{fluide}})$, soit $R_{\text{th}} = 1/(hS)$.

**Remarque**

Une paroi qui empêche tout transfert thermique est dite **calorifugée** (ou athermane) ; une paroi qui le permet est **diatherme**. Une transformation très rapide est souvent adiabatique en pratique, car les transferts thermiques sont lents. Attention : adiabatique ne signifie pas isotherme, et isotherme ne signifie pas $Q = 0$ !

# IV Le premier principe

## IV.1 Énergie interne

**Définition — Énergie interne**

L'**énergie interne** $U$ d'un système est la somme de l'énergie cinétique microscopique de ses particules (mesurée dans le référentiel où le système est globalement au repos) et de leur énergie potentielle d'interaction mutuelle. C'est une **fonction d'état extensive**.

## IV.2 Énoncé

**Premier principe de la thermodynamique** R

Pour tout système **fermé**, il existe une fonction d'état extensive $U$ telle qu'au cours de toute

transformation entre deux états d'équilibre :

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

où $E_m$ est l'énergie mécanique macroscopique du système, $W$ le travail et $Q$ le transfert thermique **reçus**. Pour une transformation infinitésimale : $\mathrm{d}U + \mathrm{d}E_m = \delta W + \delta Q$. Lorsque le système est macroscopiquement au repos, $\Delta U = W + Q$.

### Remarque

Le premier principe est un principe de **conservation de l'énergie** : l'énergie d'un système isolé se conserve ; elle ne peut varier que par échange avec l'extérieur. Il généralise le théorème de l'énergie mécanique (chapitres de mécanique) en ajoutant l'énergie microscopique et le transfert thermique. Historiquement, l'expérience de Joule (1845) a montré l'équivalence entre travail et chaleur ; on mesurait auparavant la chaleur en calories ($1\,\mathrm{cal} \approx 4{,}18\,\mathrm{J}$ : énergie qui élève de $1\,^\circ\mathrm{C}$ la température de $1\,\mathrm{g}$ d'eau).

### Ordres de grandeur

Pour $1\,\mathrm{kg}$ d'eau : l'élever de $10\,\mathrm{m}$ demande $\Delta E_p \approx 100\,\mathrm{J}$ ; la lancer à $10\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}$, $\Delta E_c = 50\,\mathrm{J}$ ; la chauffer de $10\,^\circ\mathrm{C}$, $\Delta U \approx 42\,\mathrm{kJ}$. Les variations d'énergie interne sont en général très supérieures à celles d'énergie mécanique macroscopique : c'est pourquoi on écrit le plus souvent $\Delta U = W + Q$.

### ✗ Attention, erreurs fréquentes

- $\Delta U$ ne dépend que des états initial et final ; $W$ et $Q$ dépendent du chemin suivi. On écrit $\Delta U$, mais jamais $\Delta W$ ni $\Delta Q$.
- $W$ comprend tous les travaux reçus : forces de pression, mais aussi travail électrique $W_{\text{élec}} = \int u\, i\, \mathrm{d}t$ en convention récepteur (résistance chauffante : $W_{\text{élec}} = RI^2\Delta t$), travail d'une hélice…
- Convention « du compte en banque » : toute énergie échangée est comptée positivement si elle est **reçue** par le système.

### ☞ Méthode — Mener un bilan énergétique M

1. Définir précisément le système **fermé** et ses états initial et final ; un système englobant (calorimètre et contenu, pièce et radiateur) évite de calculer les échanges internes.
2. Tracer le **diagramme des échanges** : le système au centre, des flèches vers chaque partenaire (thermostat, opérateur, générateur) portant $W$ ou $Q$ algébriques.
3. Caractériser la transformation (isochore, monobare, adiabatique…).
4. Calculer $\Delta U$ (fonction d'état : on peut utiliser n'importe quel chemin entre I et F) et les termes d'échange connus.
5. En déduire le terme inconnu par $\Delta U = W + Q$.

# V Enthalpie et capacités thermiques

## V.1 Enthalpie

**Définition — Enthalpie**

$$H = U + PV$$

est une fonction d'état extensive, exprimée en joules.

**Transformations isochore et monobare** R D

Lorsque seules les forces de pression travaillent :

- pour une transformation **isochore** : $\Delta U = Q_V$ ;
- pour une transformation **monobare** avec équilibre mécanique initial et final ($P_I = P_F = P_{\text{ext}}$) :

$$\Delta H = Q_P$$

**Démonstration.** Isochore : $W = 0$ donc $\Delta U = Q$. Monobare : $\Delta U = -P_{\text{ext}}(V_F - V_I) + Q = -(P_F V_F - P_I V_I) + Q$, d'où $\Delta(U + PV) = Q$. □

**Remarque**

Plus généralement, si d'autres forces que celles de pression travaillent ($W'$, par exemple électrique), une transformation monobare avec équilibre mécanique initial et final vérifie $\Delta H + \Delta E_m = W' + Q$. Pour une transformation **quasi-statique**, $\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P = \delta Q + V\mathrm{d}P$.

**Remarque**

La plupart des transformations de la vie courante et de la chimie se font à l'air libre, sous pression atmosphérique constante : l'enthalpie est alors la fonction d'état adaptée. C'est elle qu'on utilise en calorimétrie et pour les changements d'état (chapitre T5).

## V.2 Capacités thermiques

**Définition — Capacités thermiques**

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad (\text{en J} \cdot \text{K}^{-1})$$

On définit les capacités **molaires** $C_{V,m} = C_V/n$, $C_{P,m} = C_P/n$ (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), **massiques** $c_V = C_V/m$, $c_P = C_P/m$ (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$), et le rapport $\gamma = C_P/C_V$.

# VI Le gaz parfait

## VI.1 Lois de Joule et relation de Mayer

### Lois de Joule R

L'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépendent que de sa température :

$$U = U(T) \qquad H = H(T) = U(T) + nRT.$$

Par conséquent, pour **toute** transformation d'un gaz parfait :

$$\mathrm{d}U = nC_{V,m}\,\mathrm{d}T \qquad \mathrm{d}H = nC_{P,m}\,\mathrm{d}T$$

**Remarque**

Interprétation microscopique : les particules d'un gaz parfait n'interagissent pas, il n'y a donc pas d'énergie potentielle d'interaction ; $U$ se réduit à l'énergie cinétique microscopique, fonction de $T$ seule (chapitre T1). Pour un gaz monoatomique, $U = N \cdot \frac{3}{2}k_BT = \frac{3}{2}nRT$.

### Relation de Mayer R D

$$C_{P,m} - C_{V,m} = R$$

d'où, avec $\gamma = C_{P,m}/C_{V,m}$ :

$$C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1} \qquad C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}.$$

**Démonstration.** $H_m = U_m + RT$ ; en dérivant par rapport à $T$ : $C_{P,m} = C_{V,m} + R$. □

D'après le théorème d'équipartition (chapitre T1), une molécule à $i$ degrés de liberté quadratiques a une énergie moyenne $\frac{i}{2}k_BT$, d'où $U = \frac{i}{2}nRT$, $H = \frac{i+2}{2}nRT$ et $\gamma = \dfrac{i+2}{i}$ ($i = 3$ : monoatomique ; $i = 5$ : diatomique).

### Ordres de grandeur

| Gaz parfait | $C_{V,m}$ | $C_{P,m}$ | $\gamma$ |
|---|---|---|---|
| monoatomique (He, Ar) | $\frac{3}{2}R = 12{,}5\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$ | $\frac{5}{2}R$ | $\frac{5}{3} \approx 1{,}67$ |
| diatomique ($N_2$, $O_2$, air), $T$ usuelles | $\frac{5}{2}R = 20{,}8\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$ | $\frac{7}{2}R$ | $\frac{7}{5} = 1{,}4$ |

Pour un gaz diatomique, les deux degrés de liberté de rotation s'ajoutent aux trois de translation, chacun contribuant pour $\frac{1}{2}R$ à $C_{V,m}$ (théorème d'équipartition, admis).

## VI.2 Transformation adiabatique quasi-statique : loi de Laplace

### Loi de Laplace R D

Pour une transformation **adiabatique quasi-statique** (réversible) d'un gaz parfait de $\gamma$ constant :

$$PV^\gamma = \text{cste} \iff TV^{\gamma-1} = \text{cste} \iff T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cste}$$

**Démonstration.** Premier principe : $\mathrm{d}U = \delta W = -P\,\mathrm{d}V$, avec $\mathrm{d}U = \dfrac{nR}{\gamma - 1}\mathrm{d}T$. L'équation d'état différentiée

donne $nR\,\mathrm{d}T = P\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}P$. Donc $\dfrac{P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P}{\gamma - 1} = -P\,\mathrm{d}V$, soit $\gamma P\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}P = 0$, c'est-à-dire $\gamma\dfrac{\mathrm{d}V}{V} + \dfrac{\mathrm{d}P}{P} = 0$. En intégrant : $\ln(PV^\gamma) = \text{cste}$. Les autres formes s'en déduisent avec $PV = nRT$. □

**Pente des isothermes et des adiabatiques**

Dans le diagramme de Clapeyron, en un même point $(V, P)$ : pente de l'isotherme $\dfrac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}V} = -\dfrac{P}{V}$ ; pente de l'adiabatique réversible $\dfrac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}V} = -\gamma\dfrac{P}{V}$. L'adiabatique est donc **plus raide** que l'isotherme ($\gamma > 1$).

**Remarque**

**Formule de Reech.** En définissant la compressibilité isentropique $\chi_S = -\frac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial P}\right)_{\text{adiab}}$, le rapport des pentes s'écrit $\gamma = \dfrac{\chi_T}{\chi_S}$ : un gaz est moins compressible lorsqu'on le comprime sans lui permettre d'échanger de la chaleur. Cette relation, valable au-delà du gaz parfait, intervient dans le calcul de la vitesse du son.

**★ À retenir**

| Gaz parfait, quasi-statique | $W$ | $Q$ | $\Delta U$ |
|---|---|---|---|
| **Isochore** | $0$ | $nC_{V,m}\Delta T$ | $nC_{V,m}\Delta T$ |
| **Isobare** | $-P\Delta V = -nR\Delta T$ | $nC_{P,m}\Delta T$ | $nC_{V,m}\Delta T$ |
| **Isotherme** | $-nRT\ln\dfrac{V_F}{V_I}$ | $nRT\ln\dfrac{V_F}{V_I}$ | $0$ |
| **Adiabatique** | $\dfrac{P_FV_F - P_IV_I}{\gamma - 1}$ | $0$ | $\dfrac{nR\Delta T}{\gamma - 1}$ |

## ☞ Exercices d'application

### EXERCICE 3 Chauffage d'un gaz parfait ✦✧✧✧✧

On chauffe une mole de gaz parfait diatomique de $300\,\mathrm{K}$ à $400\,\mathrm{K}$.

**Q-1)** À pression constante : calculer $\Delta U$, $\Delta H$, $W$ et $Q$.

**Q-2)** Même question à volume constant. Commenter.

### EXERCICE 4 Le briquet pneumatique ✦✦✧✧✧

Dans un briquet pneumatique, on enfonce brusquement un piston qui divise par $20$ le volume d'air initialement à $300\,\mathrm{K}$ et $1{,}0\,\mathrm{bar}$. On assimile la compression à une adiabatique quasi-statique ($\gamma = 1{,}4$).

**Q-1)** Pourquoi peut-on considérer la transformation comme adiabatique ?

**Q-2)** Calculer la température et la pression finales. L'amadou, qui s'enflamme vers $570\,\mathrm{K}$, prend-il feu ? Quel moteur utilise ce principe ?

# VII Phases condensées et calorimétrie

## VII.1 Modèle de la phase condensée

### Phase condensée indilatable et incompressible R

Pour une phase condensée indilatable et incompressible, l'énergie interne ne dépend que de $T$, et le terme $PV$ varie très peu ($V$ petit et constant) :

$$\mathrm{d}U \approx \mathrm{d}H \approx C\,\mathrm{d}T \qquad C_P \approx C_V = C$$

### Ordres de grandeur

Capacités thermiques massiques : eau liquide $c = 4{,}18\,\mathrm{kJ\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}$ (valeur exceptionnellement élevée, d'où le rôle régulateur des océans) ; glace $2{,}1\,\mathrm{kJ\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}$ ; aluminium $0{,}90\,\mathrm{kJ\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}$ ; fer $0{,}45\,\mathrm{kJ\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}$ ; cuivre $0{,}39\,\mathrm{kJ\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}$. Loi de Dulong et Petit pour les solides : $C_m \approx 3R \approx 25\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$.
Pour $1\,\mathrm{kg}$ d'eau liquide, augmenter la pression de $1\,\mathrm{bar}$ à température constante fait varier $H$ de $V\Delta P \approx 100\,\mathrm{J}$, contre $4{,}2\,\mathrm{kJ}$ pour une élévation de $1\,^\circ\mathrm{C}$ : la dépendance en pression est bien négligeable.

## VII.2 Calorimétrie

### ☞ Méthode — Bilan calorimétrique M

Un calorimètre est un récipient calorifugé ; à l'air libre, la transformation de l'ensemble {calorimètre + contenu} est **adiabatique et monobare**, donc

$$\Delta H = Q_P = 0.$$

Par extensivité, $\Delta H = \sum_i \Delta H_i$ avec, pour chaque phase condensée, $\Delta H_i = m_i c_i (T_F - T_i)$. La capacité du calorimètre est souvent donnée par sa **valeur en eau** $\mu$ : masse d'eau de même capacité thermique ($C_{\text{cal}} = \mu c_e$).

## ☞ Exercices d'application

### EXERCICE 5 Mélanges dans un calorimètre ✦✧✧✧✧

On donne $c_e = 4{,}18\,\mathrm{kJ\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}$.

**Q-1)** On mélange $200\,\mathrm{g}$ d'eau à $80\,^\circ\mathrm{C}$ et $100\,\mathrm{g}$ d'eau à $20\,^\circ\mathrm{C}$ dans un calorimètre de capacité négligeable. Température finale ?

**Q-2)** Même question dans un calorimètre de valeur en eau $\mu = 20\,\mathrm{g}$, initialement à $20\,^\circ\mathrm{C}$.

### EXERCICE 6 Mesure de la capacité thermique du cuivre ✦✦✧✧✧

Un calorimètre de valeur en eau $\mu = 20\,\mathrm{g}$ contient $m_1 = 200\,\mathrm{g}$ d'eau à $20{,}0\,^\circ\mathrm{C}$. On y plonge un bloc de cuivre de masse $m_2 = 100\,\mathrm{g}$ sortant d'une étuve à $100{,}0\,^\circ\mathrm{C}$. La température d'équilibre est $23{,}2\,^\circ\mathrm{C}$.

**Q-1)** Calculer la capacité thermique massique du cuivre.

**Q-2)** Citer deux sources d'erreur.

### EXERCICE 7 Échauffement des freins

Une voiture de masse $M = 1{,}2 \times 10^3\,\mathrm{kg}$ roulant à $90\,\mathrm{km \cdot h^{-1}}$ freine jusqu'à l'arrêt. On suppose que toute l'énergie cinétique est absorbée par les quatre disques de frein en acier (rayon $13\,\mathrm{cm}$, épaisseur $1{,}2\,\mathrm{cm}$, $\rho = 7{,}9 \times 10^3\,\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$, $c = 460\,\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}}$), sans pertes pendant le freinage.

**Q-1)** Appliquer le premier principe au système {voiture} et en déduire l'élévation de température des disques.

**Q-2)** Commenter les hypothèses.

### EXERCICE 8 Température d'une résistance

Une résistance $R = 10\,\Omega$, de capacité thermique $C = 5{,}0\,\mathrm{J \cdot K^{-1}}$, parcourue par un courant $I = 0{,}50\,\mathrm{A}$ à partir de $t = 0$, échange avec l'air ambiant $(T_0)$ le flux $\Phi = hS(T - T_0)$, avec $hS = 0{,}10\,\mathrm{W \cdot K^{-1}}$.

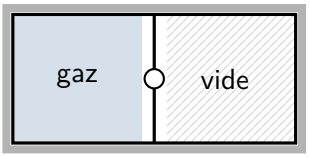
**Q-1)** Écrire le premier principe entre $t$ et $t + \mathrm{d}t$ et établir l'équation différentielle vérifiée par $T(t)$.

**Q-2)** En déduire la température limite et le temps caractéristique.

## VIII Les détentes

### VIII.1 Détente de Joule–Gay-Lussac

Un gaz occupe initialement le compartiment de gauche d'un récipient **rigide et calorifugé** ; l'autre compartiment est vide. On ouvre le robinet : le gaz se détend dans le vide, de manière irréversible. Le système {gaz} ne reçoit aucun travail (parois rigides, le vide n'exerce aucune pression) ni transfert thermique (parois calorifugées) :



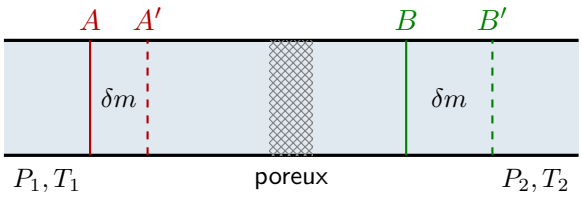

$$\Delta U = 0 \quad \text{(détente isoénergétique)}$$

**Conséquences**

Pour un gaz parfait, $U$ ne dépend que de $T$, donc $T_F = T_I$ : la détente de Joule–Gay-Lussac ne modifie pas la température d'un gaz parfait (première loi de Joule). Pour un gaz réel, on observe un léger refroidissement, dû aux interactions attractives : pour un gaz de Van der Waals, $U_m = C_{V,m}T - \dfrac{a}{V_m}$.

### VIII.2 Détente de Joule–Thomson

Un gaz s'écoule lentement, en **régime permanent**, dans une conduite **calorifugée** horizontale, à travers un obstacle (milieu poreux, robinet partiellement ouvert) qui provoque une chute de pression de $P_1$ à $P_2$.



### Détente de Joule–Thomson R D

Pour une masse de fluide traversant l'obstacle, la détente de Joule–Thomson est **isenthalpique** :

$$H_2 = H_1$$

**Démonstration.** On choisit le système **fermé** $\Sigma$ constitué du gaz compris entre $A$ et $B$ à l'instant $t$, puis entre $A'$ et $B'$ à $t + \mathrm{d}t$. Entre ces deux instants, une masse $\delta m$ de volume $\delta V_1$ (aux conditions amont) est entrée dans la zone $AB$ et une masse $\delta m$ de volume $\delta V_2$ (aux conditions aval) en est sortie ; en régime permanent, le contenu de $A'B$ n'a pas changé.

- Variation d'énergie interne : $\mathrm{d}U_\Sigma = \delta m\,(u_2 - u_1)$ ($u$ : énergie interne massique) ; énergie cinétique macroscopique négligée.
- Travail des forces de pression : en amont, le fluide qui pousse reçoit $+P_1\delta V_1 = P_1 v_1 \delta m$ ; en aval, $-P_2 v_2 \delta m$ ($v$ : volume massique). Les parois latérales sont fixes.
- Transfert thermique nul (conduite calorifugée).

Premier principe : $\delta m(u_2 - u_1) = \delta m(P_1 v_1 - P_2 v_2)$, soit $u_2 + P_2 v_2 = u_1 + P_1 v_1$, c'est-à-dire $h_2 = h_1$. □

**Remarque**

Pour un gaz parfait, $H$ ne dépend que de $T$, donc $T_2 = T_1$ (seconde loi de Joule). Pour un gaz réel, la température varie : en dessous d'une température dite d'inversion, le gaz se refroidit. À température ambiante, une chute de pression de $1\,\mathrm{bar}$ refroidit l'air d'environ $0{,}25\,\mathrm{K}$ et le dioxyde de carbone d'environ $1\,\mathrm{K}$ ; le dihydrogène, au-dessus de sa température d'inversion, se réchauffe très légèrement. C'est le principe de la liquéfaction de l'air (procédé Linde) et des détendeurs des machines frigorifiques (chapitre T6).

**Remarque**

Si l'on ne néglige plus les énergies cinétique et potentielle macroscopiques du fluide (tuyère, conduite inclinée), le même raisonnement donne, par unité de masse et en régime permanent, $h + \frac{1}{2}c^2 + gz = \text{cste}$ pour un écoulement adiabatique sans pièce mobile ($c$ : vitesse d'écoulement). Ce bilan pour un fluide en écoulement sera généralisé au chapitre T6.

## ☞ Exercices d'application

### EXERCICE 9 Détente de Joule–Gay-Lussac d'un gaz de Van der Waals ✦✦✧✧✧

Une mole de diazote ($a = 0{,}137\,\mathrm{Pa\cdot m^6\cdot mol^{-2}}$, $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$), initialement à $T_I = 300\,\mathrm{K}$ dans $V_I = 1{,}0\,\mathrm{L}$, se détend dans le vide jusqu'au volume $V_F = 2{,}0\,\mathrm{L}$. On admet $U_m = C_{V,m}T - a/V_m$.

**Q-1)** Calculer la variation de température.

**Q-2)** Que donnerait le modèle du gaz parfait ? Commenter.

# IX Synthèse

### ★ À retenir

- $\delta W = -P_{\text{ext}}\mathrm{d}V$ ; monobare $W = -P_{\text{ext}}\Delta V$ ; quasi-statique $W = -\int P\mathrm{d}V$ ; isotherme GP $W = -nRT\ln(V_F/V_I)$.
- Diagramme de Clapeyron : $|W|$ = aire ; cycle horaire = moteur ($W < 0$).

- Premier principe : $\Delta U + \Delta E_m = W + Q$ ; $U$ fonction d'état, $W$ et $Q$ dépendent du chemin.
- $H = U + PV$ ; isochore $\Delta U = Q$ ; monobare $\Delta H = Q$.
- GP : $U(T)$, $H(T)$, $\mathrm{d}U = nC_{V,m}\mathrm{d}T$, $\mathrm{d}H = nC_{P,m}\mathrm{d}T$ ; Mayer $C_{P,m} - C_{V,m} = R$, $C_{V,m} = R/(\gamma - 1)$.
- Adiabatique quasi-statique d'un GP : $PV^\gamma = \text{cste}$, $TV^{\gamma-1} = \text{cste}$.
- Phase condensée : $\mathrm{d}U \approx \mathrm{d}H \approx C\mathrm{d}T$ ; calorimètre : $\Delta H = 0$.
- Joule–Gay-Lussac : $\Delta U = 0$ ; Joule–Thomson : $\Delta H = 0$ ; GP : $T$ inchangée.

## X Exercices d'approfondissement

### EXERCICE 10 Oscillations d'un piston : méthode de Rüchardt

Un piston de masse $m$ et de section $s$ coulisse sans frottement dans le col vertical d'un grand récipient contenant un volume $V_0$ de gaz parfait à la pression d'équilibre $P_e$.

**Q-1)** On déplace le piston de $x$ (petit) vers le haut ; en supposant la transformation adiabatique quasi-statique, montrer que la pression varie de $\delta P = -\gamma P_e \dfrac{sx}{V_0}$.

**Q-2)** En déduire que le piston oscille avec la période $T_0 = 2\pi\sqrt{\dfrac{mV_0}{\gamma P_e s^2}}$. Comment mesurer $\gamma$ ?

### EXERCICE 11 Refroidissement d'une tasse de café

Une tasse de café de capacité thermique $C = 1{,}0\,\mathrm{kJ\cdot K^{-1}}$ à $80\,^\circ\mathrm{C}$ refroidit dans une pièce à $T_e = 20\,^\circ\mathrm{C}$. Elle cède à l'air la puissance $\mathcal{P} = hS(T - T_e)$ (loi de Newton). Au bout de $10\,\mathrm{min}$, elle est à $60\,^\circ\mathrm{C}$.

**Q-1)** En appliquant le premier principe entre $t$ et $t + \mathrm{d}t$, établir $T(t)$.

**Q-2)** Calculer $\tau$ et $hS$. Quand le café sera-t-il à $40\,^\circ\mathrm{C}$ ?

### EXERCICE 12 Compression polytropique

Une mole d'air ($\gamma = 1{,}4$) est comprimée de manière quasi-statique de $(P_1 = 1{,}0\,\mathrm{bar}, T_1 = 300\,\mathrm{K})$ à $P_2 = 8{,}0\,\mathrm{bar}$ selon la loi $PV^k = \text{cste}$ avec $k = 1{,}3$.

**Q-1)** Calculer $T_2$, le travail $W$ reçu (on montrera que $W = \dfrac{P_2V_2 - P_1V_1}{k-1}$) et $\Delta U$.

**Q-2)** En déduire $Q$. Comparer au cas adiabatique.

### EXERCICE 13 Chauffage d'une pièce

Une pièce de capacité thermique $C = 100\,\mathrm{kJ\cdot K^{-1}}$ perd de l'énergie par une fenêtre avec la puissance $kS(T - T_e)$, où $kS = 5{,}6\,\mathrm{W\cdot K^{-1}}$ et $T_e = 273\,\mathrm{K}$. Un radiateur électrique fournit la puissance $\mathcal{P}_J$.

**Q-1)** Quelle puissance assure un régime permanent à $T_1 = 293\,\mathrm{K}$ ?

**Q-2)** Établir l'équation différentielle vérifiée par $T(t)$ ; identifier $\tau$ et calculer la durée nécessaire pour passer de $T_e$ à $292\,\mathrm{K}$.

### EXERCICE 14 Transformation rectiligne dans le diagramme de Watt

$n$ moles de gaz parfait passent de $A(P_0, V_0)$ à $B(P_0/2, 2V_0)$ de façon quasi-statique, le point représentatif décrivant le segment $[AB]$ du diagramme $(V, P)$.

**Q-1)** Comparer $T_A$ et $T_B$. La transformation est-elle isotherme ?

**Q-2)** Calculer le travail reçu et le transfert thermique $Q$.

**Q-3)** Montrer que la température passe par un maximum que l'on calculera.

## XI Classiques des concours

### EXERCICE 15 Compression adiabatique : quasi-statique ou brutale

$n = 0{,}10\,\text{mol}$ de gaz parfait ($\gamma = 1{,}4$), dans un cylindre calorifugé fermé par un piston, est initialement à $(P_1, T_1 = 293\,\text{K})$. On le comprime jusqu'à $P_2 = 5P_1$.

**Q-1)** La compression est quasi-statique. Calculer $T_2$ et le travail reçu $W$.

**Q-2)** La compression est brutale : on impose $P_{\text{ext}} = P_2$ constante. Déterminer la température finale $T_2'$ et le travail $W'$.

**Q-3)** Comparer et commenter. Comparer également les pentes de l'isotherme et de l'adiabatique passant par l'état initial.

### EXERCICE 16 Méthode de Clément et Desormes

Un ballon contient de l'air à $T_0$ sous une pression $P_1 = P_0 + \rho g h_1$ légèrement supérieure à $P_0$. On ouvre brièvement le robinet : le gaz restant subit une détente adiabatique quasi-statique jusqu'à $P_0$. On referme ; le gaz se réchauffe à volume constant jusqu'à $T_0$, sa pression devient $P_2 = P_0 + \rho g h_2$.

**Q-1)** En suivant la masse de gaz restée dans le ballon, montrer que $\left(\dfrac{P_1}{P_2}\right)^{\gamma} = \dfrac{P_1}{P_0}$.

**Q-2)** En déduire, au premier ordre en $\rho g h / P_0$, que $\gamma \simeq \dfrac{h_1}{h_1 - h_2}$. Application : $h_1 = 22{,}0\,\text{cm}$, $h_2 = 6{,}3\,\text{cm}$.

### EXERCICE 17 Explosion dans un cylindre

Un cylindre horizontal, fermé par un piston mobile sans frottement, contient $n$ moles de gaz parfait ($\gamma = 1{,}4$) en équilibre avec l'atmosphère ($P_0$, $T_0$, volume $V_0$). Une explosion apporte instantanément au gaz le transfert thermique $Q$ (le piston n'a pas le temps de bouger) ; le gaz se détend ensuite rapidement, de façon adiabatique et quasi-statique, jusqu'à $P_0$, puis revient lentement à l'équilibre thermique avec l'extérieur.

**Q-1)** Justifier sans calcul que le piston revient finalement à sa position initiale.

**Q-2)** Exprimer la température $T_1$ et la pression $P_1$ juste après l'explosion, puis la température $T_2$ et le volume $V_2$ à la fin de la détente.

**Q-3)** Calculer le transfert thermique $Q'$ reçu lors du retour à l'équilibre et le comparer à $Q$. Interpréter à l'aide du travail total.

### EXERCICE 18 Remplissage d'une bouteille vide

Une bouteille rigide et calorifugée, initialement vide, de volume $V$, est reliée par un robinet à l'atmosphère ($P_0$, $T_0$). On ouvre le robinet ; l'air (gaz parfait, $\gamma = 1{,}4$) entre jusqu'à l'égalité des pressions.

**Q-1)** On considère le système fermé constitué de l'air qui finira dans la bouteille. Montrer qu'il reçoit de l'atmosphère le travail $W = P_0 V_0$, où $V_0$ est le volume qu'il occupait initialement dehors.

**Q-2)** En déduire que la température finale vaut $T_F = \gamma T_0$. Application numérique pour $T_0 = 293\,\text{K}$ ; commenter.