TD 22 | T2- **Premier principe de la thermodynamique**

	I	II	III	IV
Gerer des calculs				✓
Faire preuve de sens physique	✓			
Analyser un schéma			✓	
Appliquer le premier principe	✓	✓	✓	✓
Evaluer un transfert thermique	✓	✓	✓	
Modeliser une compression			✓	✓
tracer une courbe	✓			

I Comparaison de différentes transformation ($\star$)

On étudie une détente de n moles d'un gaz parfait de coefficient $\gamma = \frac{7}{5}$ d'un état $A(3p_0, V_0)$ à un état $B(p_0, 3V_0)$. On considère plusieurs chemins :

— *Chemin 1* : refroidissement isochore de l'état A à l'état A_1 puis une détente isobare le menant à l'état B.

— *Chemin 2* : détente isobare de l'état A à l'état A_2 puis un refroidissement isochore le menant à l'état B.

— *Chemin 3* : détente isotherme et quasi-statique de l'état A à l'état B.

1. *Démontrez la relation de Mayer et rappeler la définition de γ. En déduire l'expression de C_V et C_P en fonction de γ.*

Réponse :
On a $H = U + PV = U + nRT$ pour un gaz parfait et on remarque que H, comme U, ne dépend que de la température. On peut donc utiliser des dérivées droites. On en déduit que :

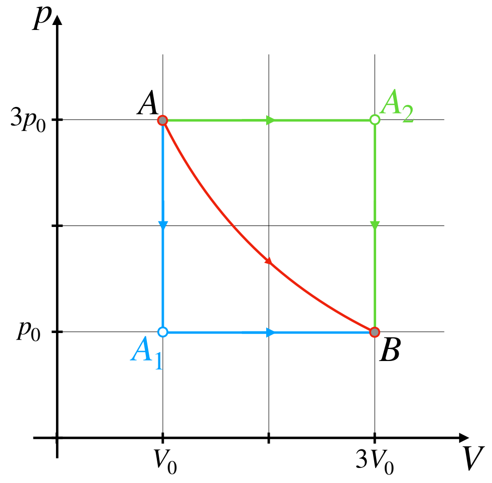
$$C_P = \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} + nR = C_V + nR$$

d'où le résultat. On en déduit que $\gamma = 1 + nR/C_V \Rightarrow \boxed{C_V = nR/(\gamma - 1)}$ puis $\boxed{C_P = nR\gamma/(\gamma - 1)}$ car $C_P/C_V = \gamma$ par définition

---

2. *Les transformations sont supposées quasi-statiques. Représentez ces trois chemins dans le diagramme de Watt (p en fonction de V). Déterminez en particulier les coordonnées des points A_1 et A_2, ainsi que la température de l'isotherme du chemin 3, notée T_0.*

Réponse :
On obtient le diagramme suivant :



De plus, on remarque que pour le troisième chemin, on a bien la même température au début et à la fin de la transformation, ce qui est en accord avec le fait que cette dernière soit isotherme. On a alors $T_0 = 3p_0V_0/nR$.

---

3. *Calculez, pour chaque chemin, les travaux et transferts thermiques et faire les applications numériques avec $p_0 = 1,0.10^5\ Pa$ et $V_0 = 5,0\ L$.*

Pour cette question, on pourra calculer le travail à l'aide d'intégrales : $W_i = -\int P_{ext}dV$, les variations d'énergie interne ΔU et en déduire la chaleur Q_i pour chaque transformation.

Réponse :
Dans tous les cas, on observe que $T_A = T_B$ donc $\Delta U = 0$ (calcul direct) et on en déduit d'après le premier principe appliqué au gaz parfait que $W_i + Q_i = 0 \Rightarrow Q_i = -W_i$. Il suffit donc de calculer les travaux.

On obtient alors après calculs :

— $W_1 = -2p_0V_0 = -Q_1$. Il convient d'étudier les deux étapes séparément. Pas de travail pour l'isochore et $P_{ext} = p_0$ (quasi-statique)

— $W_2 = -6p_0V_0 = -Q_2$. Même méthode, sauf que $P_{ext} = 3p_0$ sur l'isobare

— $W_3 = -3\ln(3)p_0V_0 = -Q_3$. Ici, une seule étape quasi-statique et isotherme, donc $P_{ext} = nRT_0/V$, facile à intégrer.

4. *Interprétez graphiquement les résultats.*

   Réponse :
   On remarque que $|W_2| > |W_3| > |W_1|$, ce qui correspond bien à l'observation graphique. En effet, le travail (en valeur absolue), correspond à l'aire sous la courbe $p(V)$.

II Calorimétrie ($\star$)

L'énergie interne des phases condensées (solides et liquides) ne dépend quasiment que de la température ; la détermination de leur capacité calorifique est donc essentielle. On utilise pour ce faire des récipients calorifugés type vases Dewar constitués d'une double paroi de verre contenant du vide et dont la face intérieure est recouverte d'une pellicule argentée.

1. *Les parois du récipient sont alors athermanes : justifiez cette propriété vis-à-vis de la constitution du récipient. On rappelle cela signifie que la paroi empêche les transferts thermiques entre l'intérieur et l'extérieur du vase Dewar.*

   Réponse :
   Le vide entre les deux parois en verre permet d'éviter les transferts thermique par conduction (le vide est un très mauvais conducteur thermique) et par convection (s'il n'y a pas de milieu matériel, il ne peut pas y avoir de convection). La pellicule argentée permet de réfléchir la lumière et donc d'éviter les transferts thermiques par rayonnement.

II.1 Méthode des mélanges

On considère un calorimètre contenant une masse m_1 d'eau à la température T_1 (Figure 1). La capacité thermique massique de l'eau c_e est connue. À l'instant initial, on plonge dans le calorimètre un corps (ou un liquide) de masse m_2, porté à la température T_2, dont on souhaite connaître la capacité thermique massique c. À l'équilibre la température finale est T_f. Le système considéré est l'ensemble {eau + corps}.

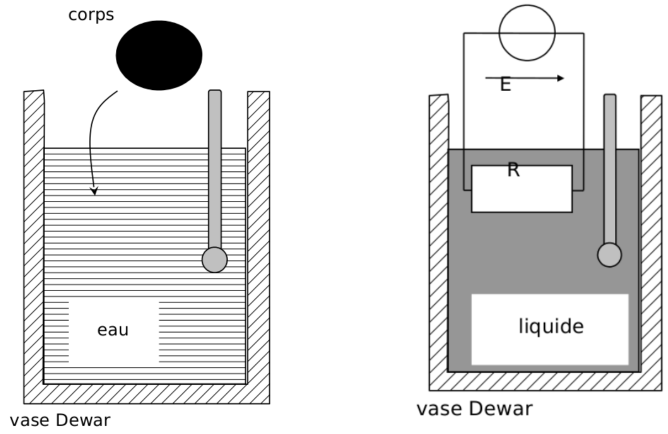


Figure 1 Figure 2

2. *Décrire l'état initial et l'état final du système.*

   Réponse :
   Le système considéré est l'ensemble { eau + corps }. Durant tout l'exercice, les systèmes thermodynamiques sont à la pression ambiante et leur volumes ne varient pas. De plus, le système est fermé, donc la quantité de matière ne varie pas non plus. L'état initial n'est pas un état d'équilibre thermodynamique :
   - corps : T_2
   - eau : T_1,

   contrairement à l'état final où l'eau et le corps sont à température T_f (à cause de la condition d'équilibre thermique).

---

3. *Exprimer ΔU, ΔE_c, W et Q et en déduire l'expression de c.*

   Réponse :
   D'après la propriété d'extensivité (d'additivité) de l'énergie interne et de l'énergie cinétique :

   $$\Delta U = \Delta U_{\text{corps}} + \Delta U_{\text{eau}} \quad ; \quad \Delta E_c = \Delta E_{c,\text{corps}} + \Delta E_{c,\text{eau}}.$$

   L'eau et le corps sont des phases condensées indilatables et incompressibles dont la capacité thermique ne dépend pas de la température, donc :

   $$\Delta U_{\text{corps}} = c m_2 (T_2 - T_f) \quad ; \quad \Delta U_{\text{eau}} = c_{\text{eau}} m_1 (T_1 - T_f).$$

On suppose que le corps ne possède pas de vitesse initiale et que l'eau n'est pas mise en mouvement par la transformation (dans le référentiel du laboratoire), donc :

$$\Delta E_{c,\text{corps}} = 0 \qquad ; \qquad \Delta E_{c,\text{eau}} = 0.$$

Finalement :

$$\boxed{\Delta U = cm_2(T_2 - T_f) + c_{\text{eau}} m_1 (T_1 - T_f)} \qquad ; \qquad \boxed{\Delta Ec = 0}.$$

Le volume du système ne varie pas, la transformation est donc isochore. On en déduit que le travail des forces de pression est nul :

$$\boxed{W = 0}.$$

Les parois du vase Dewar étant athermanes, la transformation est adiabatique. Ainsi :

$$\boxed{Q = 0}.$$

On peut alors appliquer le 1$^{\text{er}}$ principe de la thermodynamique au système { eau + corps } lors de cette transformation :

$$\Delta U + \Delta Ec = W + Q \quad \Rightarrow \quad cm_2(T_2 - T_f) + c_{\text{eau}} m_1 (T_1 - T_f) = 0$$

Finalement :

$$\boxed{c = \frac{-c_{\text{eau}} m_1 (T_1 - T_f)}{m_2(T_2 - T_f)}}.$$

---

4. *Effectuer l'application numérique sachant que pour du cuivre : $m_2 = 200\,\text{g}$, $T_2 = 100\ °\text{C}$, $m_1 = 1\,\text{kg}$, $T_1 = 20\ °\text{C}$, $T_f = 21{,}5\ °\text{C}$, $c_{\text{eau}} = 4{,}18\,\text{kJ}\,\text{kg}^{-1}\,\text{K}^{-1}$.*

Réponse :
En ne gardant qu'un chiffre significatif (car la donnée la moins précise n'en a qu'un seul) :

$$\boxed{c = 400\,\text{J}\,\text{kg}^{-1}\,\text{K}^{-1}}.$$

II.2 Méthode électrique

La détermination de la capacité thermique c (supposée indépendante de la température) d'un liquide peut se faire à l'aide de l'effet Joule. Une résistance de valeur R et de capacité thermique néglibgeable par rapport à celle du liquide, soumise à une tension de valeur efficace E, est plongée dans une masse m_3 du liquide à étudier. À l'instant initial le liquide est à la température T_3 , après une durée Δt de chauffage, le liquide est à la température T_f. Le système considéré est uniquement le {liquide}.

5. *Décrire l'état initial et l'état final du système.*

Réponse :
Le système étudié est maintenant le liquide uniquement. Comme dans la partie précédente, son volume, sa pression et sa quantité de matière ne varient pas au cours de la transformation. Ses états initial et final sont alors caractérisés par sa température :
- état initial : T_3,
- état final : T_f.

---

6. *Exprimer ΔU, ΔE_c, W et Q durant la transformation et en déduire l'expression de c en fonction des données.*

Réponse :
Le système est une phase condensée dont la capacité thermique est indépendante de la température, donc :

$$\boxed{\Delta U = m_3 c(T_3 - T_i)}.$$

Aussi bien à l'état initial qu'à l'état final, le liquide est globalement au repos dans le référentiel du laboratoire donc son énergie cinétique macroscopique ne varie pas lors de la transformation (et elle est même nulle tout le temps) :

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

La transformation est isochore, donc :

$$\boxed{W = 0}.$$

Enfin, le liquide reçoit un transfert thermique de la part de la résistance. La puissance instantanée dissipée par effet Joule par celle-ci est :

$$P = EI = RI^2 = \frac{E^2}{R}.$$

Le transfert thermique reçu par le liquide est alors :

$$\boxed{Q = \frac{E^2}{R}\Delta t}.$$

Remarque. Comme attendu, le transfert thermique reçu par le fluide est positif : le liquide reçoit effectivement de l'énergie donné par la résistance.
On applique alors le 1er principe de la thermodynamique sur le système d'étude (le liquide) lors de cette transformation :

$$\Delta U + \Delta Ec = W + Q \quad \Rightarrow \quad m_3 c(T_3 - T_i) = \frac{E^2}{R}\Delta t \quad \Rightarrow \quad \boxed{c = \frac{E^2 \Delta t}{R m_3 (T_3 - T_i)}}.$$

On utilise une résistance de $50\,\Omega$ alimentée par une tension de $20\,\text{V}$.

7. *Quelle est la puissance électrique dissipée par effet Joule ?*

Réponse :

$$\boxed{P = \frac{E^2}{R} = 8\,\text{W}}.$$

Après 10 minutes de chauffage, on mesure une élévation de température de 5K dans les 200g d'huile introduits dans le calorimètre.

8. *En déduire la capacité calorifique de l'huile étudiée.*

Réponse :
On peut alors effectuer l'application numérique (attention aux unités) :

$$\boxed{c = 4{,}8\,\text{kJ}/(\text{kg}\,\text{K})}.$$

---

9. *Si l'on prend en compte le fait que le vase Dewar, le thermomètre et l'agitateur voient également leur énergie interne augmenter lors des mesures précédentes, comment faut-il modifier les relations obtenues pour en tenir compte ? On notera C_M leur capacité calorifique.*

Réponse :
Il faut alors rajouter dans l'expression de l'énergie interne la quantité : $C_M \Delta T$. Par exemple la réponse à la question 6) devient :

$$\boxed{\Delta U = c m_2 (T_2 - T_f) + c_{\text{eau}} m_1 (T_1 - T_f) + C_M (T_1 - T_f)}.$$

De même, la réponse à la question 6) devient :

$$\boxed{\Delta U = m_3 c (T_3 - T_i) + C_M (T_3 - T_f)}.$$

III Evolutions monothermes ($\star\star$)

Un cylindre vertical, aux parois diathermes, c'est-à-dire parfaitement conductrices de chaleur, de section droite $S = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\text{m}^2$, est séparé en deux compartiments identiques de volume $V_0 = 10\,\text{L}$ par un piston de masse négligeable.

Initialement le piston est retenu par une cale et le compartiment supérieur est vide. On supposera qu'initialement, le compartiment inférieur contient n mol de gaz parfait à la pression $P_0 = 1{,}0\,\text{bar}$ et est en équilibre avec l'atmosphère extérieure à la température $T_0 = 300\,\text{K}$ constante. Trois méthodes sont employées pour retirer la cale.

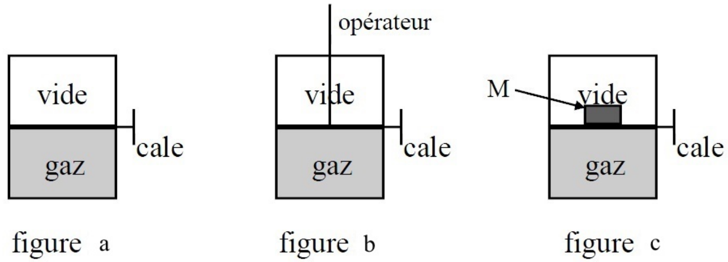


Figure 1 – Schémas associés aux trois transformations

1. *Rappeler la définition d'un système fermé. Exprimez ensuite la quantité de matière n en fonction des autres données du problème puis effectuer l'application numérique.*

Réponse :
Un système fermé ne peut échanger de matière avec l'extérieur ($n = cste$). On a d'après l'équation d'état du GP : $\boxed{n = P_0 V_0/(R T_0) \approx 0{,}4\,\text{mol}}$

---

2. *Exprimer dans le cas d'une transformation monotherme d'un GP, le travail W en fonction du transfert thermique Q. Ce résultat pourra être ré-utilisé par la suite.*

Réponse :
Transformation monotherme donc $T_i = T_F$ d'où $U_i = U_f$ (en effet, l'énergie interne d'un GP ne dépend que de sa température). On en déduit donc $\boxed{W = -Q}$ par application du premier principe au GP.

---

3. *Pour la première méthode, le piston est simplement libéré (figure 1 a). Calculer le travail W_a et le transfert thermique Q_a échangés par le gaz au cours de la transformation puis réaliser les applications numériques.*

Réponse :
La détente à lieu dans le vide donc $p_{ext} = 0$ puis $\boxed{W_a = 0}$ et donc $\boxed{Q_a = 0}$.

---

4. *Pour la deuxième méthode, le piston est libéré, mais un opérateur le retient au cours de la détente, la rendant ainsi quasi-statique (figure 1 b). Le gaz occupe la totalité du volume dans son état final. Évaluez le travail W_b et le transfert thermique Q_b échangés par le gaz au cours de la transformation puis réaliser les applications numériques.*

Réponse :
Cette fois ci, la pression extérieure n'est plus nulle. En régime quasi-statique, elle est égale à la pression intérieure : $p_{ext} = p$ à chaque instant. De plus, la transformation étant quasi-statique, la température T est aussi constante (équilibre quasi-statique avec l'extérieur) : $T = T_0$. On en déduit :

$$W_b = -\int p_{ext}dV = -\int pdV = -nRT_0 \int \frac{dV}{V} = -RT_0(\ln(2V_0) - \ln(V_0)) \quad (1)$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{W_b = -nRT_0 \ln(2) \approx -691\,\mathrm{J}} \quad \text{et} \quad \boxed{Q_b = nRT_0 \ln(2) \approx 691\,\mathrm{J}} \quad (2)$$

On remarque au passage qu'il existe un transfert thermique bien que les températures intérieures et extérieures soient constamment identiques.

---

5. *Pour la dernière méthode, le piston supporte initialement une masse $M = 150$ kg (figure 1 c). Exprimer le travail W_c et le transfert thermique Q_c échangés par le gaz au cours de la transformation puis effectuer les applications numériques.*

Réponse :
Dans ce dernier exemple, la pression extérieure équivalente est causée par la masse : un bilan des forces permet d'obtenir : $p_{ext,eq}S = Mg \Rightarrow p_{ext,eq} = Mg/S$. On en déduit :

$$W_c = -\int p_{ext}dV = -\frac{Mg}{s}(V_f - V_0)$$

Cependant, contrairement aux autres cas, le piston ne va pas atteindre le haut de l'enceinte et donc $V_f \neq 2V_0$. A l'équilibre, la pression intérieure sera égale à la pression extérieure (bilan mécanique) soit $p_f = Mg/S = RT_0/V_f$. On en déduit $V_f = SRT_0/(Mg)$ et on vérifie que ce volume est bien inférieur à $2V_0$. On obtient finalement :

$$W_c = -\frac{Mg}{S}(V_f - V_0) = -\frac{Mg}{S}(S\frac{RT_0}{Mg} - n\frac{RT_0}{p_0}) = -nRT_0\frac{Mg}{S}(\frac{S}{Mg} - \frac{1}{p_0})$$

$$\Rightarrow \boxed{W_c = -nRT_0(1 - \frac{Mg}{Sp_0}) \approx 469\,\mathrm{J}}$$

Et on en déduit le transfert thermique $\boxed{Q_c = nRT_0\left(1 - \frac{Mg}{Sp_0}\right)}$

IV Transformation paramétrique ($\star\star\star$)

La matière étudiée est un gaz parfait diatomique aux températures ordinaires.

1. *Indiquer et justifier la valeur de la capacité calorifique molaire à volume constant $C_{V,m}$.*

Réponse :
Question de cours : $C_{V,m} = \frac{5}{2}R = \frac{R}{\gamma-1}$ car il y a 5 degrés de liberté.

---

2. Les transformations, qui seront supposées réversibles, sont décrites par la relation $\delta Q = \lambda \delta W$ où λ est une constante. Dans la suite de l'exercice, on pourra utiliser les principes de la thermodynamique sous leurs versions différentielles.

   (a) *Montrer que, par intégration, on obtient, au cours de la transformation que $TV^{\alpha-1} = Cste$ avec α une constante à déterminer en fonction de λ et γ*

Réponse :
On applique le premier principe au système :

$$dU = nC_{V,m}dT = \delta W + \delta Q = (1 + 1/\lambda)\delta Q$$

De même, le second principe pour une transformation réversible donne :

$$dS = S_e = \frac{\delta Q}{T}$$

avec T la température du système et de sa surface (identiques car transformation réversible). En combinant ces résultats, on obtient :

$$dS = \frac{n\lambda C_{V,m}}{1+\lambda}\frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = \frac{nR\lambda}{(1+\lambda)(\gamma-1)} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

On peut ensuite comparer cette expression à l'entropie d'un GP :

$$\begin{aligned}
&\Delta S = \frac{nR\lambda}{(1+\lambda)(\gamma-1)} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)\\
\Rightarrow\ & \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + \frac{1}{\gamma-1}\left(1-\frac{\lambda}{1+\lambda}\right)\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = 0\\
\Rightarrow\ & (\gamma-1)(\lambda+1)\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = 0\\
\Rightarrow\ & TV^{\alpha-1} = cste \text{ avec } \alpha - 1 = (\gamma-1)(\lambda+1)
\end{aligned}$$

D'où le résultat.

(b) *Déterminer les valeurs de λ correspondant aux transformations isotherme, isobare, isochore et adiabatique. Pour ces valeurs de λ, expliciter l'expression de α. Commentaires*

Réponse :

— Pour une transformation isotherme, on a $U = cste$ donc d'après le premier principe, $\Delta U = 0 = W + Q$ soit $\lambda = -1$ et $Q = -W$. On en déduit $\alpha = 1$

— Pour une transformation isobare, on a $p = nRT/V = cste$ donc $TV^{-1} = cste$ d'où $\alpha - 1 = -1 \Rightarrow \lambda = -1 - \frac{1}{\gamma-1} = \frac{\gamma}{1-\gamma}$

— Pour une transformation isochore, on a $V = cste$ donc $T = cste$ d'après la question précédente donc aussi $\alpha = 1$.

— Pour une transformation adiabatique, on a $Q = \lambda W = 0 \Rightarrow \lambda = 0$. On en déduit $\alpha = \gamma$

Éléments de réponses :

E1 Q3 : $W_1 = -2p_0V_0$; $W_2 = -6p_0V_0$ *et* $W_3 = -3\ln(3)p_0V_0$
E3 Q4 : $Q_b = nRT_0\ln(2)$
E4 Q1 : On trouve $\alpha - 1 = (1+\lambda)(\gamma-1)$