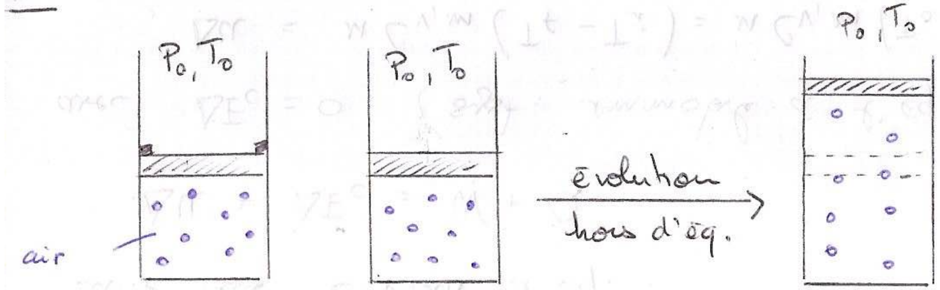
Feuille 21. Premier principe.

Ex 1 :



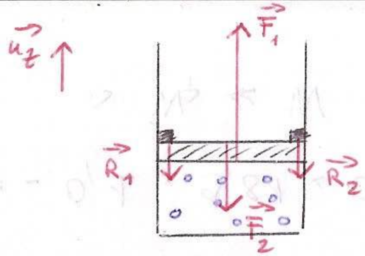
$t<0$ (éq. initial) $t=0$ (on retire les cales) $t=t_f$ (éq. final).

1) Système $\Sigma = \{$air + piston$\}$.
Le piston est de masse négligeable.
Variables d'état : P, V, T, n.
$\rightarrow$ $n = 1$ mol (système fermé)

État initial:

⊛ éq. thermique avec le thermostat : $T_i = T_0 = 20°C$

⊛ éq. mécanique : $P_i = 2$ atm //
(les cales compensent la surpression exercée par l'air sur la face interne du piston.



$\vec{F_1} = P_i S \vec{u_z}$ ①
$\vec{F_2} = -P_0 S \vec{u_z}$
$\vec{R_1} + \vec{R_2} + \vec{F_1} + \vec{F_2} = \vec{0}$

⊛ $n_i = 1$ mol //

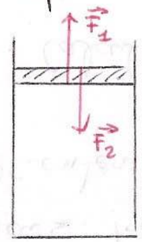
⊛ éq° d'état : $V_i = \dfrac{n_i R T_i}{P_i}$ //

A.N. $V_i = \dfrac{1 \times 8{,}31 \times 293{,}15}{2 \times 1{,}013 \times 10^5} = 0{,}0120\ m^3 = 12{,}0$ L //

État final.

⊛ éq. thermique avec le thermostat : $T_f = T_0$

⊛ éq. mécanique : le piston est immobile.



$\vec{F_1} = P_f S \vec{u_z}$; $\vec{F_2} = -P_0 S \vec{u_z}$

$\vec{F_1} + \vec{F_2} = \vec{0}$ $\Rightarrow$ $P_f = P_0 = 1$ atm //

⊛ Système fermé : $n_f = n_i = 1$ mol. //

⊛ éq° d'état : $V_f = \dfrac{n_f R T_f}{P_f} = \dfrac{n R T_0}{P_0}$

A.N $V_f = 24{,}L$ //

2) On note W le travail exercé par l'atmosphère. La transformation est monobare :

$$W = -P_0 (V_f - V_i)$$ //

A.N : $W = -1{,}013 \times 10^5 \times (24 - 12) \times 10^{-3}$

$$W = -1{,}21 \text{ kJ}$$ //

$W < 0$: pendant cette détente, le système "fournit" du travail au milieu ext. (c'est l'air dans l'enceinte qui pousse le piston contre l'atmosphère).

3) On applique le 1er principe au syst. entre les 2 états d'éq. :

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

avec $\Delta E_c = 0$ (syst. immobile à l'éq.)

$$\Delta U = n C_{v,m} (T_f - T_i) = n C_{v,m} (T_0 - T_0) = 0$$

donc $Q = -W = +1{,}21$ kJ. //

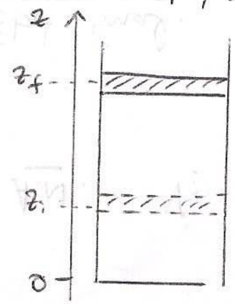
le système reçoit du transfert thermique de la part du thermostat.

[modélisation en 2 temps : détente rapide, adiabatique, la température du gaz baisse puis transfert thermique de l'ext vers l'intérieur.].

4). Calculons le travail du poids du piston :

$$W_p = -\Delta E_{p,\text{pesanteur}} = -mg(z_f - z_i)$$

avec z_i, z_f les positions d'éq. du piston.



or $z_f - z_i = \dfrac{V_f - V_i}{S} = \dfrac{V_f - V_i}{\pi r^2}$

A.N. $z_f - z_i = \dfrac{12 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{(\pi \times 0{,}15^2) \text{ m}^2} = 0{,}17 \text{ m}$ (= 17cm)

$$W_p = -0{,}1 \times 9{,}81 \times 0{,}17 = -0{,}17 \text{ J}$$

$\Rightarrow W_p \ll W$: on a eu raison de négliger la masse

Et pour le poids du gaz ?

Le centre de gravité du gaz s'élève de la même distance $z_f - z_i$.

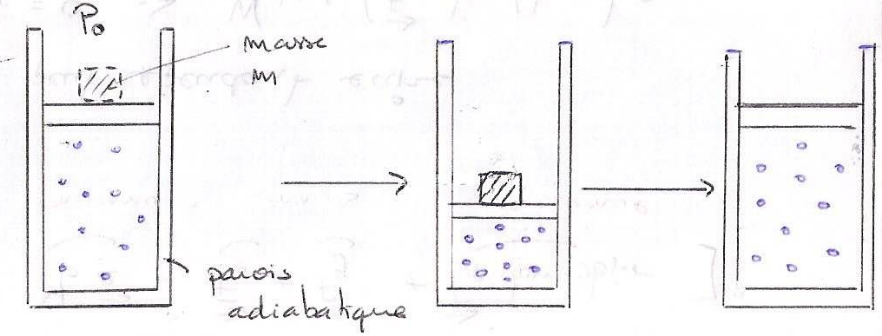
$$W_{p,gaz} = - m_{gaz}\, g\, (z_f - z_i)$$

et $m_{gaz} = n\, M = 29\ g = 0{,}029\ kg$.

A.N : $W_{p,gaz} = -0{,}029 \times 9{,}81 \times 0{,}17 = -0{,}048\ J$

$W_{p,gaz} \ll W_p \ll W$!

Ex 3.



Système $\Sigma = \{ \text{air} + \text{piston} \}$ → masse négligeabl.

Variables d'état P, T, V, n.

État initial.

- ⊛ Eq. mécanique avec l'ext. $P = P_0$
- ⊛ Eq. thermique interne $T = T_0$
- ⊛ Équation d'état : $n = \dfrac{P_0 V_0}{R T_0} = \dfrac{10^5 \times 5 \times 10^{-3}}{8{,}31 \times 300} = 0{,}20 \text{ mol}$

État final

- ⊛ Eq. méca avec l'ext : $P_1 = P_0 + \dfrac{mg}{S} = 1{,}5 \text{ bar}$
- ⊛ Eq. thermique interne $T_1 = ?$
- ⊛ Équation d'état $V_1 = \dfrac{n R T_1}{P_1} = ?$

Le système subit les transformations suivantes entre 3 états d'équilibres

$$(P_0, V_0, T_0, n) \xrightarrow[\text{monobare}]{\text{compression}} (P_1, V_1, T_1, n) \xrightarrow[\text{monobare}]{\text{détente}} (P_2, V_2, T_2, n)$$

État ⓪ d'éq. — État ① d'éq. — État ② d'éq.

Le syst. est fermé : la qté de matière n ne varie pas au cours de la transformation.

Dans l'état ⓪ : $n = \frac{P_0 V_0}{R T_0} = \frac{10^5 \times 5 \times 10^{-3}}{8,31 \times 300}$

$= 0,20$ mol.

Dans l'état ① :

* Équilibre mécanique $P_1 = P_0 + \frac{mg}{S}$

AN : $P_1 = 10^5 + \frac{5 \times 9{,}81}{10 \times 10^{-4}}$

$= 1,49$ bar

(la pression interne compense la pression ext. et le poids de la masse)

* Éq. thermique : $T_1 = ?$

* Éq° d'état : $V_1 = n \frac{R T_1}{P_1} = ?$

③

On applique le 1er principe entre les états ① et ② :

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

Ici $Q = 0$ (transfo adiabatique)

$\Delta E_c = 0$ (syst. immobile à l'éq.)

$\Delta U = n\, C_{v,m} (T_1 - T_0)$ avec $C_{v,m} = \frac{5}{2} R$

et $W = -\left(P_0 + \frac{mg}{S}\right)(V_1 - V_0)$

(transfo monobare avec : $P_{ext} = P_0 + \frac{mg}{S} = P_1$)

On peut simplifier un peu W à l'aide de l'éq° d'état :

$$W = -P_1 V_1 + P_1 V_0$$
$$= -nRT_1 + P_1 V_0$$

$$\Delta U = W \Rightarrow (n C_{v,m} + nR) T_1 = n C_{v,m} T_0 + P_1 V_0$$

$$\Rightarrow T_1 = \frac{n C_{v,m} T_0 + P_1 V_0}{n C_{v,m} + nR}$$

$$T_1 = \frac{\frac{5}{2} n R T_0 + P_1 V_0}{\frac{7}{2} n R}$$

A.N. $$T_1 = \frac{2{,}5 \times 0{,}2 \times 8{,}31 \times 300 + 1{,}\ \times 10^5 \times 5 \times 10^{-3}}{3{,}5 \times 0{,}2 \times 8{,}31}$$

$$= 342 \text{ K}$$

$$V_1 = \frac{n R T_1}{P_1} = \frac{0{,}2 \times 8{,}31 \times 343}{1{,}\ 49 \times 10^5} = 3{,}82 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$= 3{,}82 \text{ L}$$

2) Etat d'éq. 2

* Eq. mécanique : $P_2 = P_0$
* Eq. thermique : $T_2 = ?$
* Eq° d'état : $V_2 = nRT_2/P_2 = ?$

On applique le 1er principe entre les états 1 et 2

$$\Delta U + \Delta E_c = W' + Q$$

avec $Q = 0$ et $\Delta E_c = 0$

$$\Delta U = n C_{v,m} (T_2 - T_1)$$

et $W' = -P_0 (V_2 - V_1)$

[transfo monobare avec $P_{ext} = P_0 = P_2$]

$$\Delta U = W' \Rightarrow n C_{v,m} (T_2 - T_1) = -P_0 (V_2 - V_1)$$

$$= -P_2 V_2 + P_0 V_1$$

$$= -nRT_2 + P_0 V_1$$

Finalement :

$$T_2 = \frac{n C_{v,m} T_1 + P_0 V_1}{n C_{v,m} + nR}$$

A.N : $$T_2 = \frac{0{,}2 \times \frac{5}{2} \times 8{,}31 \times 342 + 10^5 \times 3{,}82 \times 10^{-3}}{0{,}2 \times \frac{7}{2} \times 8{,}31}$$

$$= 310 \text{ K}$$

$$V_2 = n \frac{RT_2}{P_2} = n \frac{RT_2}{P_0}$$

<u>AN</u> : $V_2 = \dfrac{0{,}2 \times 8{,}31 \times 310}{10^5} = 5{,}15 \text{ L}$

3) $T_2 > T_0$ (et $V_2 > V_0$ car $P_2 = P_0$)

Les travaux reçus à l'aller (0 → 1) et au retour (1 → 2) ne sont pas les mêmes.

En effet : $W = -P_1(V_1 - V_0) = 176 \text{ J}$

$W' = -P_0(V_2 - V_1) = -133 \text{ J}$

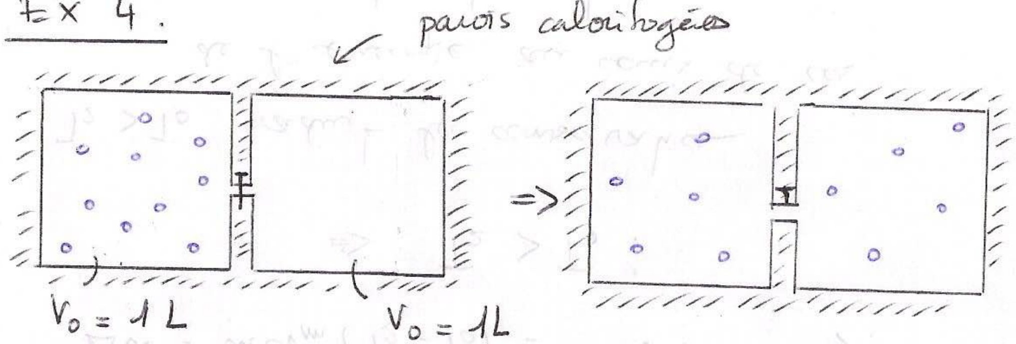
Donc entre 0 et 1

$$\Delta U = n C_{V_m}(T_2 - T_0) = W + W' > 0$$

$$\Rightarrow T_2 > T_0 \,!$$

$T_2 > T_0$ traduit la conservation de l'énergie au cours de ces transformations.

Ex 4.



1) système Σ = { gaz initialement dans l'enceinte de gauche }

On applique le 1er principe au système entre les 2 états d'équilibre.

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

or $Q = 0$ (transfo adiabatique)

$W = 0$ (le gaz se détend dans le vide)

$\Delta E_c = 0$ (pas de mvt macro à l'équilibre)

donc $\underline{\Delta U = 0}$ //

2) Pour un GP monoatomique

$$\Delta U = n C_{v,m} (T_f - T_0)$$

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

donc $\Delta U = 0 \Rightarrow \underline{T_f = T_0}$ //

3) Pour un gaz de van der Waals monoatomique :

$$\Delta U = n C_{v,m} (T_f - T_0) - \left(\frac{n^2 a}{V_f} - \frac{n^2 a}{V_0} \right)$$

avec $C_{v,m} = \frac{3}{2} R$.

or $V_f = 2V_0$ et $\Delta U = 0$

donc $n C_{v,m} (T_f - T_0) = n^2 a \left(\frac{1}{2V_0} - \frac{1}{V_0} \right)$

$$= - \frac{n^2 a}{2V_0}$$

$$T_f - T_0 = - \frac{a n}{2 C_{v,m} V_0}$$

A.N.

$$a = -\frac{T_f - T_0}{n}\left(2C_{v,m}V_0\right)$$

$$a = -\frac{5,4}{1}\times\left(2\times\frac{3}{2}\times 8,31\times 10^{-3}\right)$$

$$= 0,135\ \text{J.m}^3.\text{mol}^{-2}$$

Le terme supplémentaire dans U est dû aux interactions de van der Waals attractives au sein du gaz.

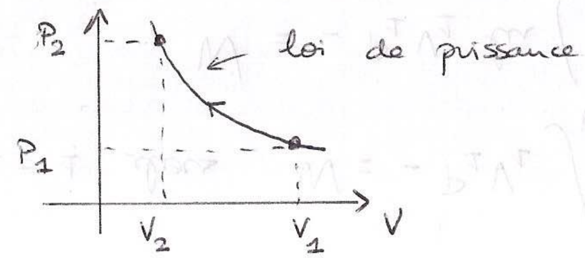
$$U = \underbrace{\langle E_{c,micro}\rangle}_{nC_{v,m}T} + \underbrace{\langle E_{p,micro}\rangle}_{-\frac{n^2a}{V}} + U_0$$

Les interactions attractives abaissent l'énergie totale du gaz.

Si $V\to+\infty$ les interactions deviennent négligeables et on retrouve bien $U = nC_{v,m}T + U_0$, comme pour un GP.

Ex 5.

1) Transfo polytropique : $PV^k = \text{cste}$.



Si $k = 1$ alors $PV = \text{cste}$

or $PV = nRT$ (éq° d'état du GP)

donc $T = \text{cste}$ $\Rightarrow$ transfo isotherme

Si $k = 0$ alors $P = \text{cste}$

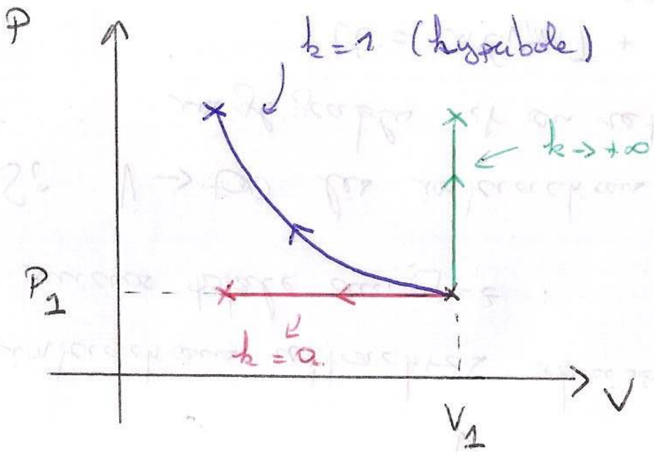
$\Rightarrow$ transfo isobare

Si $k\to+\infty$?

$PV^k = \text{cste} \Rightarrow P^{\frac{1}{k}}V = \text{cste}$!

$k\to+\infty \Rightarrow V = \text{cste}$!

$\Rightarrow$ transfo isochore.



2) On applique le 1er principe entre les états d'éq. (P_1, V_1, T_1) et (P_2, V_2, T_2).

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

On suppose que $\Delta E_c = 0$ (simplification car aucune donnée dans l'énoncé ...)

On suppose que le système n'est soumis qu'à des forces de pression ext :

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \, dV$$

Pour une transfo quasi-statique :

$$P_{ext} = P \Rightarrow W = -\int_{V_1}^{V_2} P \, dV.$$

or $PV^k = \text{cste}$ pendant la transfo entre (1) et (2) donc $PV^k = P_1 V_1^k = P_2 V_2^k$

$$W = -P_1 V_1^k \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^k}$$

Si $k \neq 1$ alors $W = -P_1 V_1^k \left[\frac{-1}{k-1} \frac{1}{V^{k-1}} \right]_{V_1}^{V_2}$

$$= + \frac{P_1 V_1^k}{k-1} \left(\frac{1}{V_2^{k-1}} - \frac{1}{V_1^{k-1}} \right)$$

$$W = \frac{1}{k-1} \left(P_2 V_2 - P_1 V_1 \right) = \frac{nR}{k-1} (T_2 - T_1)$$

Si $k = 1$ alors $W = -P_1 V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$

$$W = -P_1 V_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

avec $P_1 V_1 = nRT_1$

$$\Rightarrow W = -nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$Q = \Delta U - W$.

or $\Delta U = n C_{V,m} (T_2 - T_1) = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$

Si $k \neq 1$ $\quad Q = \frac{nR}{\gamma-1}(T_2 - T_1) - \frac{nR}{k-1}(T_2 - T_1)$

$$Q = nR(T_2 - T_1)\left(\frac{1}{\gamma-1} - \frac{1}{k-1}\right)$$

Si $k = 1$ la transfo est isotherme

donc $T_2 = T_1$ et $\Delta U = 0$

donc $Q = -W = P_1 V_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

$= nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

5) Si $k = \gamma$ alors $Q = 0$

(on utilise la 1ère expression de Q car $k \neq 1$).

Ainsi une transfo quasi-statique d'un GP vérifiant $PV^{\gamma} = cste$ est adiabatique !

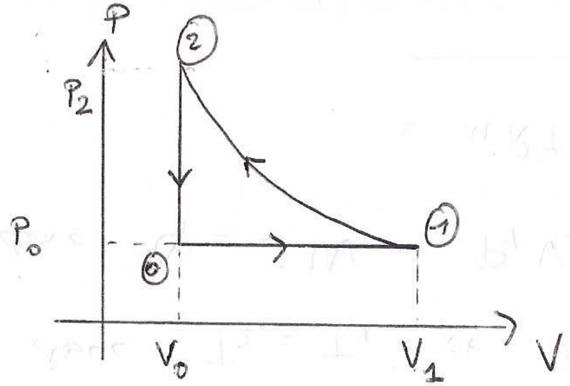
[il faut ajouter la condition que le travail reçu est uniquement dû aux forces de pression !].

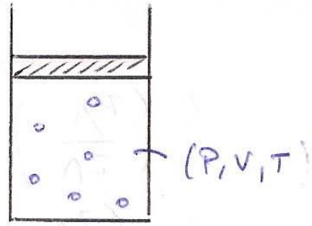
[On verra dans le prochain chapitre que cela correspond à une transformation adiabatique réversible et donc isentropique].

Ex 6.

Toutes les transfo sont quasi-statiques. La pression du gaz dans l'enceinte est bien définie.

1)





État d'éq. 0 $\longrightarrow$ État d'éq 1 $\longrightarrow$ État d'éq 2

(P_0, V_0, T_0) $\quad$ (P_1, V_1, T_1) $\quad$ (P_2, V_2, T_2)

2) 0 → 1 On suppose que le gaz n'est soumis qu'à des forces de pression extérieures.

$$W_{0\to1} = -\int_{V_0}^{V_1} P_{ext}\, dV = -\int_{V_0}^{V_1} P\, dV$$

car $P_{ext} = P$ (transfo quasi-statique)

ici $P_{ext} = P_0$ (transfo isobare)

donc $W_{0\to1} = -P_0(V_1 - V_0)$

or $V_1 = 2V_0$

donc $W_{0\to1} = -P_0V_0$

$$\Delta U_{0\to1} = U_1 - U_0 = n C_{v,m}(T_1 - T_0)$$

$$= \frac{3}{2} nRT_1 - \frac{3}{2} nRT_0$$

$$= \frac{3}{2}(P_1V_1 - P_0V_0)$$

or $P_1 = P_0$ donc $\Delta U = \frac{3}{2} P_0(V_1 - V_0)$

$$= \frac{3}{2} P_0V_0$$

D'après le 1er principe :

$$Q_{0\to1} = \Delta U_{0\to1} - W_{0\to1}$$

$$Q_{0\to1} = \frac{3}{2} P_0V_0 + P_0V_0 = \frac{5}{2} P_0V_0$$

Enfin $\Delta H_{0\to1} = H_1 - H_0 = n C_{p,m}(T_1 - T_0)$

$$= \frac{5}{2} nRT_1 - \frac{5}{2} nRT_0$$

$$= \frac{5}{2} P_0V_0$$

Remarque : $\Delta H_{0\to 1} = Q_{0\to 1}$.

c'est cohérent car la transfo est isobare et qu'il n'y a pas de forces autres que les forces de pression à travailler.

① → ② . La transfo est isotherme ($T = T_1$ pendant toute la transfo.)

$$\Delta U_{1\to 2} = n C_{V,m} (T_2 - T_1) = 0 \quad \text{car } T_2 = T_1$$

$$\Delta H_{1\to 2} = n C_{p,m} (T_2 - T_1) = 0 \quad \text{car } T_2 = T_1$$

$$W_{1\to 2} = -\int_{V_1}^{V_2} P\,dV = -nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

or $nRT_1 = P_1 V_1 = 2 P_0 V_0$

(car $P_1 = P_0$ et $V_1 = 2V_0$)

et $V_2 = V_0$ donc $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_0}{2V_0} = \frac{1}{2}$

$$W_{1\to 2} = -2P_0V_0 \ln\left(\frac{1}{2}\right) = 2P_0V_0\ln(2) > 0$$

D'après le 1er principe : ⑦

$$\underbrace{\Delta U_{1\to 2}}_{=0} + \underbrace{\Delta E_{c\,1\to 2}}_{=0} = W_{1\to 2} + Q_{1\to 2}$$

$$Q_{1\to 2} = -W_{1\to 2} = -2P_0V_0\ln(2)$$

② → ⓪ $W_{2\to 0} = 0$ (transfo isochore)

$$\Delta U_{2\to 0} = n C_{V,m} (T_0 - T_2)$$
$$= n C_{V,m} (T_0 - T_1)$$
$$= -\Delta U_{0\to 1} = -\frac{3}{2} P_0 V_0$$

$$\Delta H_{2\to 0} = n C_{p,m} (T_0 - T_2)$$
$$= n C_{p,m} (T_0 - T_1)$$
$$= -\Delta H_{0\to 1} = -\frac{5}{2} P_0 V_0$$

et $Q_{2\to 0} = \Delta U_{2\to 0}$ (1er principe)

donc $Q_{2\to 0} = -\frac{3}{2} P_0 V_0$

3) Bilan sur le cycle :

$$\Delta U_{cycle} = \Delta U_{0\to1} + \underbrace{\Delta U_{1\to2}}_{=0} + \underbrace{\Delta U_{2\to0}}_{=-\Delta U_{0\to1}}$$

$= 0$. c'est cohérent

car $\Delta U_{cycle} = U_0 - U_0$
$= 0$.

$$\Delta H_{cycle} = \Delta H_{0\to1} + \Delta H_{1\to2} + \Delta H_{2\to0}$$

$= 0$ ok

$$W_{cycle} = W_{0\to1} + W_{1\to2} + W_{2\to0}$$

$$= -P_0V_0 + 2P_0V_0 \ln 2$$

$$Q_{cycle} = Q_{0\to1} + Q_{1\to2} + Q_{2\to0}$$

$$= \frac{5}{2}P_0V_0 - 2P_0V_0\ln 2 - \frac{3}{2}P_0V_0$$

$$= P_0V_0 - 2P_0V_0 \ln 2$$

$$= -W_{cycle} \quad !$$

C'est cohérent car d'après le 1er principe :

$$\Delta U_{cycle} = W_{cycle} + Q_{cycle}$$

or $\Delta U_{cycle} = 0$ donc $Q_{cycle} = -W_{cycle}$.

A. N.

$P_0V_0 = 10^5 \times 10 \times 10^{-3} = 1\ J$
$= 1\ kJ$.

$W_{0\to1} = -1\ kJ$	$Q_{0\to1} = 2,5\ kJ$
$W_{1\to2} = 1,386\ kJ$	$Q_{1\to2} = -1,386\ kJ$
$W_{2\to0} = 0\ J$	$Q_{2\to0} = -1,5\ kJ$

$\Delta U_{0\to1} = 1,5\ kJ$	$\Delta H_{0\to1} = 2,5\ kJ$
$\Delta U_{1\to2} = 0\ J$	$\Delta H_{1\to2} = 0\ J$
$\Delta U_{2\to0} = -1,5\ kJ$	$\Delta H_{2\to0} = -2,5\ kJ$