

DM15 – Thermodynamique

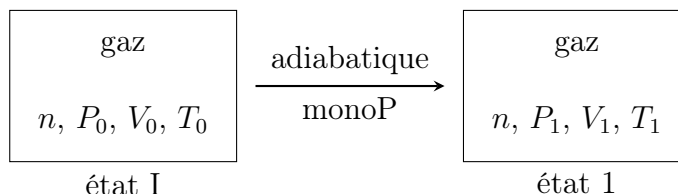
Correction

Exercice 1 – Comparaison entre deux transformations

1. La transformation entre l'état I et l'état 1 est brutale, donc rapide, ce qui permet de négliger les transferts thermiques pendant la transformation : elle est **adiabatique**. La température finale T_1 ne peut être déduite immédiatement car l'équilibre thermique n'est pas vérifié dans l'état 1.
2. La pression se calcule écrivant la condition d'équilibre mécanique sur le système {piston + masse} (cf. TD T1, Ex. 4). On en déduit

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

3. On considère le système formé par le {gaz} contenu dans le piston.



Sans variation d'énergie mécanique macroscopique ($\Delta\mathcal{E}_c + \Delta\mathcal{E}_p = 0$) ni transfert thermique ($Q = 0$), le premier principe s'écrit ¹

$$\Delta U = W_P,$$

où W_P est le travail des forces de pression. La variation d'énergie interne s'exprime en fonction des températures initiale et finale car le gaz est supposé parfait

$$\Delta U = C_v(T_1 - T_0),$$

et puisque la transformation est monobare à la pression extérieure P_1

$$W_P = - \left(P_0 + \frac{Mg}{S} \right) (V_1 - V_0).$$

4. Avec l'équation d'état des GP appliquée au gaz dans l'état I et dans l'état 1, on a

$$W_P = -nRT_1 + nRT_0 + \frac{Mg}{P_0 S} nRT_0.$$

1. On ne peut pas utiliser l'enthalpie ici car l'équilibre des pressions à l'E.I. n'est pas vérifié. En effet, immédiatement après avoir déposé la masse sur le piston, la pression extérieure est P_1 tandis que la pression du gaz vaut encore P_0 .

On injecte cette expression dans le premier principe avec $C_v = 5nR/2$ et on isole T_1 pour obtenir

$$T_1 = \left(1 + \frac{2}{7} \frac{Mg}{P_0 S}\right) T_0.$$

La pression a été obtenue précédemment et vaut

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

Le volume se déduit de l'équation d'état des GP dans l'état 1

$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1}.$$

5. Le système reçoit un **transfert thermique** Q entre l'état 1 et l'état 2. On a $Q < 0$ car $T_1 > T_0$.
6. Dans l'état 2, l'équilibre mécanique impose toujours

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

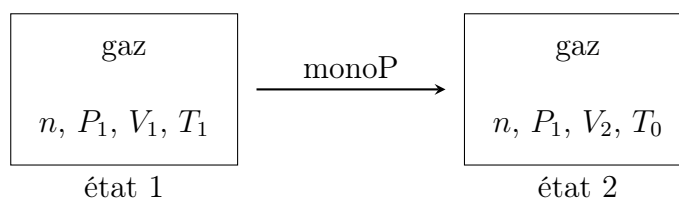
L'équilibre thermique impose cette fois

$$T_2 = T_0.$$

Le volume se déduit à nouveau de l'équation d'état des GP dans l'état 2

$$V_2 = \frac{nRT_2}{P_2} = \frac{nRT_0}{P_1} = \frac{P_0}{P_1} V_0.$$

7. On considère la transformation représentée ci-dessous



La transformation est encore monobare, d'où

$$W_{1 \rightarrow 2} = -P_1(V_2 - V_1) = -nR(T_0 - T_1).$$

La variation d'énergie interne s'écrit

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = C_v(T_0 - T_1).$$

On applique le premier principe² au système {gaz}

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2},$$

2. Cette transformation est monobare avec équilibre à l'E.I. et à l'E.F. Il est donc possible d'utiliser l'enthalpie. On a alors $\Delta H = Q$, avec $\Delta H = C_p(T_0 - T_1)$ et $C_p = 7nR/2$ pour un GPD, ce qui donne le même résultat.

d'où

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \frac{7}{2} n R (T_0 - T_1).$$

On en déduit donc pour la transformation brutale $I \rightarrow 2$

$$W_{\text{tot}} = \frac{Mg}{P_0 S} n R T_0 = \frac{Mg}{S} V_0 \quad \text{et} \quad Q_{\text{tot}} = \frac{7}{2} n R (T_0 - T_1) = -\frac{Mg}{S} V_0.$$

On a bien $W_{\text{tot}} > 0$ car le gaz a subi une compression et on retrouve $W_{\text{tot}} = -Q_{\text{tot}}$, ce qui est cohérent avec le fait que la température du gaz soit la même dans les état I et 2 : on a $\Delta U_{\text{tot}} = 0$.

8. Cette transformation est au moins **quasi-statique**, voire **réversible** dans le cas idéal. L'équilibre **thermique** est donc vérifié à tout instant : la transformation est **isotherme** à la température T_0 .
9. L'état final est le même que l'état 2 précédemment déterminé, d'où

$$V_f = V_2 = \frac{P_0}{P_1} V_0.$$

10. On applique le premier principe au gaz du cylindre. Sans variation d'énergie mécanique macroscopique et sans autre force que les forces de pression, on a

$$\Delta U_{\text{tot}} = W'_{\text{tot}} + Q'_{\text{tot}}.$$

Les températures initiales et finales sont les mêmes donc

$$\Delta U_{\text{tot}} = 0.$$

La transformation est isotherme à T_0 et quasi-statique, entre les volumes V_0 et V_2 , d'où (cf. TD T2, Ex. 3)

$$W'_{\text{tot}} = -n R T_0 \ln \left(\frac{V_2}{V_0} \right) = -n R T_0 \ln \left(\frac{P_0}{P_1} \right).$$

On déduit du premier principe

$$Q'_{\text{tot}} = -W'_{\text{tot}}.$$

La variation totale d'énergie interne est la même dans les deux cas. Ce n'est pas le cas du travail et du transfert thermique reçus par le gaz. Ceci traduit bien le fait que **l'énergie interne est une fonction d'état : ses variations ne dépendent que des états initiaux et finaux**. Cette propriété importante permettra d'utiliser des chemins fictifs, c'est-à-dire sans réalité physique, pour simplifier l'étude de transformations complexes. Le travail des forces de pression et le transfert thermique dépendent eux du chemin suivi au cours de la transformation.

Exercice 2 – Détente de Joule – Gay-Lussac

1. Cf. TD T2, Ex. 2. :

$$\Delta U = 0.$$

Ce résultat est indépendant de la nature du gaz (dans les limites du modèle du GP).

2. En appliquant la première loi de Joule, on a immédiatement

$$T_f = T_1.$$

3. On retrouve l'énergie interne d'un GP si le terme an^2/V est négligeable devant le terme $nC_{v,m}T$. Pour une température pas trop faible, on retrouve l'expression associée au GP dans la limite

- $a \rightarrow 0$: on apprend dans le complément culturel que le terme de cohésion rend compte des interactions entre les particules du gaz. Dans la limite $a \rightarrow 0$, ces **interactions deviennent négligeables**. Or dans le modèle du GP, on néglige justement les interactions entre particules, ce qui est cohérent ;
- $n/V \rightarrow 0$: la densité particulaire devient très faible, ce qui revient à l'hypothèse d'un **gaz dilué**. On peut alors négliger le volume propre des particules devant le volume occupé par le gaz (et leurs interactions car les particules sont éloignées), ce qui à nouveau correspond aux hypothèses du modèle du GP.

4. La constante $C_{v,m}$ est la **capacité thermique molaire à volume constant** du gaz. Pour une transformation à volume constant, on a

$$C_{v,m} = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT}.$$

Cette grandeur fait le lien entre les variations de température et d'énergie interne pour une transformation à volume constant. L'argon est un GPM, d'où

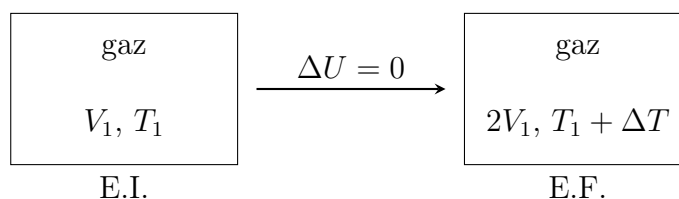
$$C_{v,m} = \frac{3}{2}nR.$$

5. Le terme an^2/V est homogène à une énergie, donc

$$[a] = \text{E} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{N}^{-2}.$$

Cette constante s'exprime en $\text{J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$.

6. La transformation subie par l'argon est toujours à énergie interne constante.



Avec l'expression fournie de l'énergie interne, soit

$$nC_{v,m}\Delta T - an^2\Delta\left(\frac{1}{V}\right) = 0, \quad \text{d'où} \quad \boxed{a = -\frac{2V_1C_{v,m}\Delta T}{n}}.$$

A.N. : $a = 0,135 \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$.

Cette valeur diminue pour les autres gaz quand on remonte la classification périodique dans la famille des gaz nobles, ce qui est attendu puisque les atomes sont plus petits quand on remonte au sein d'une famille : on se rapproche de particule de tailles négligeables.