Université Ibn Zohr
Faculté Polydisciplinaire
Ouarzazate, Maroc

جامعة ابن زهر
الكلية متعددة التخصصات
ورزازات، المغرب

Correction des
Travaux Dirigés de Thermodynamique II *
Proposés par : H. Chaib
Filière : SMP, **Semestre** : 3, **Année** : 2018/2019, **Série** : 05

Exercice 1

1. Pour le gaz ayant l'équation d'état :
$$p(V - nb) = nRT \tag{1}$$
on peut écrire :
$$V = \frac{nRT}{p} + nb \tag{2}$$
Selon les définitions des coefficients thermoélastiques, il vient :
$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{pV} \tag{3}$$
et
$$\chi_{\mathrm{T}} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{nRT}{p^2V} = \frac{V - nb}{pV} \tag{4}$$
2. On dit qu'un gaz satisfait la première loi de Joule si son énergie interne U ne dépend que de sa température T.
3. La variation de l'énergie interne accompagnée à cette détente de Joule-Gay-Lussac est nulle. En effet, le système thermodynamique constitué par les deux compartiment est adiabatique ($Q_{12} = 0$) et de volume constant ($W_{12} = 0$), il n'y a ni échanges de chaleur ni échanges de travail avec l'extérieur. Alors selon le premier principe de la thermodynamique, on peut écrire :
$$\Delta U_{12} = W_{12} + Q_{12} = 0 \tag{5}$$
4. Étant donné que ce gaz satisfait la première loi de Joule alors son énergie interne U dépend seulement de sa température T. Or selon la question précédente, l'énergie interne U du gaz reste constante au cours de cette détente, alors la température aussi reste constante d'où $T_1 = T_2$. Cependant, selon l'équation d'état du gaz en question, on peut écrire :
$$p_1\left(V_1 - nb\right) = nRT_1 = nRT_2 = p_2\left(V_2 - nb\right) \tag{6}$$
d'où le volume V_1 s'écrit :
$$V_1 = \frac{p_2}{p_1}\left(V_2 - nb\right) + nb \tag{7}$$
A.N. : $V_1 = 5{,}02 \times 10^{-5}\,\mathrm{m}^3$.

*La version électronique de ces travaux dirigés et des épreuves relatives à la même matière sont disponibles, avec leurs corrections, sur le site Web : http://www.fpo.ma/chaib/teaching/.

Exercice 2

1. En raisonnant sur le système entier constitué des deux récipients, il n'y a ni échange de travail ($W = 0$) car les parois sont indéformables, ni échange de chaleur ($Q = 0$) car les parois sont adiabatiques. Alors :

$$\Delta U = W + Q = 0 \tag{8}$$

Cette détente, dit détente de Joule Gay-Lussac, est une détente à énergie interne constante.

2. Pour les gaz parfaits, l'énergie interne U est fonction seulement de la température T ($U = \frac{\nu}{2}nRT + U_0$ avec ν est le nombre de degré de liberté des particules du gaz et U_0 est une constante). Alors :

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T = C_\mathrm{V}\,\mathrm{d}T \tag{9}$$

soit

$$\Delta U = C_\mathrm{V}\Delta T \tag{10}$$

Or, pour cette détente de Joule Gay-Lussac, l'énergie interne reste constante (c.-à-d. $\Delta U = 0$), alors :

$$\Delta T = \frac{\Delta U}{C_\mathrm{V}} \tag{11}$$

soit $\Delta T = T_2 - T_1 = 0$.

3. Avant la détente, le gaz occupe le volume V_1 avec une température T_1 et après la détente, le gaz occupe le volume $V_1 + V_2$ avec une température T_2, alors son énergie interne, qui est la même avant et après la détente, s'écrit :

$$U = C_\mathrm{V}T_1 - \frac{n^2a}{V_1} + U_0 = C_\mathrm{V}T_2 - \frac{n^2a}{V_1 + V_2} + U_0 \tag{12}$$

soit :

$$T_2 - T_1 = \frac{n^2a}{C_\mathrm{V}}\left(\frac{1}{V_1 + V_2} - \frac{1}{V_1}\right) \tag{13}$$

On note que la capacité calorifique C_V est liée à la capacité calorifique molaire $C_{\mathrm{V,m}}$ par la relation :

$$C_\mathrm{V} = nC_{\mathrm{V,m}} \tag{14}$$

alors :

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{na}{C_{\mathrm{V,m}}}\left(\frac{1}{V_1 + V_2} - \frac{1}{V_1}\right) \tag{15}$$

A.N. : $\Delta T = T_2 - T_1 = -6{,}01\,\mathrm{K}$.

Exercice 3

1. La différentiation de l'équation d'état de Van der Waals $\left(p + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$ s'écrit :

$$(V - nb)\,\mathrm{d}\left(p + \frac{n^2a}{V^2}\right) + \left(p + \frac{n^2a}{V^2}\right)\mathrm{d}(V - nb) = nR\,\mathrm{d}T \tag{16}$$

soit :

$$(V - nb)\,\mathrm{d}p + \left(-\frac{2n^2a}{V^3}(V - nb) + p + \frac{n^2a}{V^2}\right)\mathrm{d}V - nR\,\mathrm{d}T = 0 \tag{17}$$

Alors :

$$\begin{cases} A = V - nb \\ B = -\dfrac{2n^2a}{V^3}(V - nb) + p + \dfrac{n^2a}{V^2} \\ C = -nR \end{cases} \tag{18}$$

2. En se plaçant dans le cas de pression constante (c.-à-d. $\mathrm{d}p = 0$), l'équation $A\,\mathrm{d}p + B\,\mathrm{d}V + C\,\mathrm{d}T = 0$ devient :

$$B\,\mathrm{d}V + C\,\mathrm{d}T = 0 \tag{19}$$

soit :

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{C}{B} \tag{20}$$

En se plaçant dans le cas de volume constant (c.-à-d. $\mathrm{d}V = 0$), l'équation $A\,\mathrm{d}p + B\,\mathrm{d}V + C\,\mathrm{d}T = 0$ devient :

$$A\,\mathrm{d}p + C\,\mathrm{d}T = 0 \tag{21}$$

soit :

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{C}{A} \tag{22}$$

En se plaçant dans le cas de température constante (c.-à-d. $\mathrm{d}T = 0$), l'équation $A\,\mathrm{d}p + B\,\mathrm{d}V + C\,\mathrm{d}T = 0$ devient :

$$A\,\mathrm{d}p + B\,\mathrm{d}V = 0 \tag{23}$$

soit :

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}p} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{A}{B} \tag{24}$$

3. Les coefficients thermoélastiques sont définis par $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, $\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ et $\chi_\mathrm{T} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$. Alors, de ce qui précède, il vient :

$$\begin{cases} \alpha = \dfrac{1}{V} \cdot \dfrac{nR}{-\frac{2n^2a}{V^3}(V - nb) + p + \frac{n^2a}{V^2}} \\ \beta = \dfrac{1}{p} \cdot \dfrac{nR}{V - nb} \\ \chi_\mathrm{T} = \dfrac{1}{V} \cdot \dfrac{V - nb}{-\frac{2n^2a}{V^3}(V - nb) + p + \frac{n^2a}{V^2}} \end{cases} \tag{25}$$

4. Dans le cas où $a = 0$ et $b = 0$, l'équation d'état du gaz de Van der Waals devient identique à celle d'un gaz parfait (c.-à-d. $pV = nRT$). Dans ce cas, les expressions des coefficients thermoélastiques d'un gaz parfait se déduisent de celles obtenues dans la question précédente :

$$\alpha = \frac{nR}{Vp} = \frac{1}{T}, \quad \beta = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T} \quad \text{et} \quad \chi_\mathrm{T} = \frac{V}{Vp} = \frac{1}{p} \tag{26}$$

5. Les coefficients thermoélastiques sont liés par la fameuse relation $\frac{\alpha}{\beta\chi_\mathrm{T}} = p$. Cette relation est bien vérifiée par les expressions obtenues dans les deux questions précédentes.

Exercice 4

1. La différentielle $\mathrm{d}U = C_\mathrm{V}\,\mathrm{d}T + (l-p)\,\mathrm{d}V$ est une différentielle totale exacte, alors :
$$\left(\frac{\partial C_\mathrm{V}}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial (l-p)}{\partial T}\right)_V \tag{27}$$
De même, $\mathrm{d}S = \frac{C_\mathrm{V}}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{l}{T}\,\mathrm{d}V$ est une différentielle totale exacte, alors :
$$\left(\frac{\partial \left(\frac{C_\mathrm{V}}{T}\right)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{l}{T}\right)}{\partial T}\right)_V \tag{28}$$
2. Ces équations peuvent s'écrire aussi :
$$\left(\frac{\partial C_\mathrm{V}}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{29}$$
et
$$\left(\frac{\partial C_\mathrm{V}}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_V - \frac{l}{T} \tag{30}$$
En comparant les membres de droite de ces deux dernières équations, on obtient :
$$l = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{31}$$
En reportant cette dernière relation dans l'une ou l'autre des équations (29) et (30), il vient :
$$\left(\frac{\partial C_\mathrm{V}}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \tag{32}$$
3. Dans le cas d'un gaz parfait, la pression p peut s'écrire :
$$p = \frac{nRT}{V} \tag{33}$$
alors :
$$l = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nRT}{V} = p \tag{34}$$
4. On a aussi :
$$\left(\frac{\partial C_\mathrm{V}}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0 \tag{35}$$
Donc la capacité calorifique à volume constant C_V est indépendante du volume V.
5. Les différentielles $\mathrm{d}U$ et $\mathrm{d}S$, dans le présent cas, s'écrivent :
$$\mathrm{d}U = C_\mathrm{V}\,\mathrm{d}T + (l-p)\,\mathrm{d}V = C_\mathrm{V}\,\mathrm{d}T \tag{36}$$
et
$$\mathrm{d}S = \frac{C_\mathrm{V}}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{l}{T}\,\mathrm{d}V = \frac{C_\mathrm{V}}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{nR}{V}\,\mathrm{d}V \tag{37}$$
Sachant que C_V ne dépend pas de T, alors l'intégration de ces deux équations permet d'écrire :
$$U = C_\mathrm{V}T + U_0 \tag{38}$$
et
$$S = C_\mathrm{V}\ln T + nR\ln V + S_0 \tag{39}$$

6. Dans le cas du gaz de Van der Waals, on a :

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \tag{40}$$

soit :

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \tag{41}$$

alors :

$$l = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nRT}{V - nb} = p + \frac{n^2 a}{V^2} \tag{42}$$

7. On a également :

$$\left(\frac{\partial C_\mathrm{V}}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0 \tag{43}$$

Donc la capacité calorifique C_V de ce gaz est indépendante du volume V.

8. En remplaçant l par son expression dans les expressions de $\mathrm{d}U$ et $\mathrm{d}S$, on obtient :

$$\mathrm{d}U = C_\mathrm{V}\,\mathrm{d}T + (l - p)\,\mathrm{d}V = C_\mathrm{V}\,\mathrm{d}T + \frac{n^2 a}{V^2}\,\mathrm{d}V \tag{44}$$

et

$$\mathrm{d}S = \frac{C_\mathrm{V}}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{l}{T}\,\mathrm{d}V = \frac{C_\mathrm{V}}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{nR}{V - nb}\,\mathrm{d}V \tag{45}$$

Étant donné que C_V ne dépend pas de T, alors en intégrant ces deux équations, il vient :

$$U = C_\mathrm{V} T - \frac{n^2 a}{V} + U_0 \tag{46}$$

et

$$S = C_\mathrm{V} \ln T + nR \ln(V - nb) + S_0 \tag{47}$$