

Filière: SMA-SMPC. S1
THERMODYNAMIQUE. Corrigé du T.D. N°1.

A- Outils mathématiques.

Exercice 1. Dérivées partielles.

1) Calcule de $f(\alpha x, \alpha y)$: $f(\alpha x, \alpha y) = \alpha^3 (x^2 y - y^3) = \alpha^3 \cdot f(x, y)$. f est une fonction homogène de degrés 3.

2) Dérivées partielles.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 2xy \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = x^2 - 3y^2$$

3) On a :

$$x \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + y \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = 2x^2 y + yx^2 - 3y^3 = 3(x^2 y - y^3) = 3 \cdot f(x, y).$$

4) N.B : ce résultat constitue le théorème d'Euler : « si f est une fonction homogène de degrés n ($f(\alpha x, \alpha y) = \alpha^n \cdot f(x, y)$) alors : $x \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + y \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = n \cdot f(x, y)$.

Exercice 2. Soit la forme différentielle : $\delta w = y \sin x dx - \cos x dy$

Posons $A(x, y) = y \sin x$ et $B(x, y) = -\cos x$, tel que $\delta w = A dx + B dy$.

On a : $\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \sin x$ et $\left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y = \sin x$ et par conséquent : $\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y$, donc df est une différentielle totale exacte (d.t.e). Il existe donc une fonction f telle que :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = y \sin x dx - \cos x dy \quad (1)$$

Primitive : Recherche de la fonction « f ».

Intégration par rapport à « x ». On a :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = y \sin x \Rightarrow f(x, y) = \int_{y=cst} y \sin x \cdot dx = y \cdot \int \sin x \cdot dx = -y \cos x + \varphi(y)$$

Donc :
$$f(x, y) = -y \cos x + \varphi(y) \quad (2)$$

Intégration par rapport à « y ». On a : d'après l'énoncé (1)
$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = -\cos x \quad (3)$$

Et en dérivant (2), on aussi :
$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = -\cos x + \varphi'(y) \quad (4)$$

Par identification de (3) et (4) : $\varphi'(y) = 0 \Rightarrow \varphi(y) = C = cste$,

d'où :
$$f(x, y) = -y \cos x + C \quad (5).$$

Exercice 3.

D'après l'énoncé on peut écrire :

$$dS = \left(\frac{7}{2} \frac{R}{T}\right) \cdot dT + \left(-\frac{R}{P}\right) \cdot dP \text{ ou encore } dS = A(T, P) \cdot dT + B(T, P) \cdot dP \text{ où :}$$

$A(T, P) = \frac{7}{2} \frac{R}{T}$ et $B(T, P) = -\frac{R}{P}$; On a : $\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_T = 0$ et $\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_P = 0$, soit $\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_P$ et par conséquent dS est une **d.t.e** et par suite **S** est une fonction d'état.

Expression de la fonction **S** :

Intégration par rapport à « **T** ». On a : $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{7}{2} \frac{R}{T} \Rightarrow S(T, P) = \int_{P=cst} \frac{7}{2} \frac{R}{T} \cdot dT$

Soit: $S(T, P) = \frac{7}{2} R \cdot \int_{P=cst} \frac{dT}{T} = \frac{7}{2} R \cdot \ln T + \varphi(P) \quad (1),$

Intégration par rapport à « **P** ».

On a : $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{R}{P}$, (énoncé) et $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = 0 + \varphi'(P)$, (dérivée de (1)) ce qui implique que : $\varphi'(P) = -\frac{R}{P} \Rightarrow \varphi(P) = -R \cdot \int \frac{dP}{P} = -R \cdot \ln P + C$, $C = cste$.

D'où : $S(T, P) = \frac{7}{2} R \cdot \ln T + -R \cdot \ln P + C$.

Exercice 4.

I- Gaz parfait : Equation d'état d'un gaz parfait : $PV = n \cdot R \cdot T$

1) On calcule les différentes dérivées partielles.

- $P = P(V, T)$, soit, $P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{V^2}$;
- $V = V(P, T)$, soit, $V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$;
- $T = T(P, V)$, soit, $T = \frac{PV}{nR} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{V}{nR}$;

D'où : $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \left(-\frac{nRT}{V^2}\right) \cdot \left(\frac{nR}{P}\right) \cdot \left(\frac{V}{nR}\right) = -\frac{nRT}{PV} = -1$.

Coefficients thermo-élastiques :

On a : $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha \cdot V$; $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} = \frac{1}{\beta \cdot P}$; et $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = -\frac{1}{V \cdot \chi_T}$;

En utilisant l'identité précédente, on obtient :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \left(-\frac{1}{V \cdot \chi_T}\right) \cdot (\alpha \cdot V) \cdot \left(\frac{1}{\beta \cdot P}\right) = -1 \Rightarrow \frac{\alpha}{\beta \chi_T} = P \text{ ou } \frac{\beta \chi_T}{\alpha} = \frac{1}{P}.$$

2) D'après leurs définitions, les unités de ces coefficients sont :

$$[\alpha] = K^{-1} ; [\beta] = K^{-1} \text{ et } [\chi_T] = P_a^{-1}, \text{ avec } P_a = \text{Pascal}.$$

- $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V} \left(\frac{nR}{P}\right) = \frac{1}{T}$
- $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{P} \left(\frac{nR}{V}\right) = \frac{1}{T}$; Rq : $\alpha = \beta = \frac{1}{T}$; pour un gaz parfait.
- $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V} \left(-\frac{V^2}{nRT}\right) = \frac{1}{P}$

Remarque : $\alpha > 0$, $\beta > 0$ et $\chi_T > 0$. Tous les coefficients sont positifs. Comme $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T < 0$, on a introduit le signe moins « - » dans la définition de χ_T .

II- Gaz réel.

1) Un gaz de Van der Waals est un gaz réel dont l'équation d'état pour une mole est :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1)$$

Où a et b sont des constantes telles que :

- La dimension de $\frac{a}{V^2}$ est une pression, soit $\left[\frac{a}{V^2}\right] = P_a$ d'où : $[a] = P_a \cdot m^6/mole^2$
- La dimension de « **b** » est celle d'un volume (molaire), soit $[b] = m^3/mole$

2) Equation de « n » moles.

Dans le cas de « n » moles, on a : $V = n \cdot V_m$ avec V_m = Volume molaire, d'où : $V_m = \frac{V}{n}$. Il suffit donc de remplacer le V dans l'équation d'une mole par $\frac{V}{n}$ où V représente cette fois-ci le volume totale du gaz (de n moles). On aura donc :

$$\left(P + \frac{a}{\left(\frac{V}{n}\right)^2}\right)\left(\frac{V}{n} - b\right) = RT \text{ soit : } \left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - n \cdot b) = n \cdot RT \quad (2)$$

(2) est l'équation de Van der Waals est un gaz réel pour « n » moles.

3) Détermination du coefficient β . On sait que : $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, on doit donc calculer $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ dans le cas d'un gaz de Van der Waals.

D'après (1),
$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b}$$

Et
$$\beta = \frac{1}{P} \cdot \frac{R}{(V - b)} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\left(P + \frac{a}{V^2}\right)}{T} = \frac{1}{T} \cdot \left(1 + \frac{a}{PV^2}\right).$$

Remarque : $\beta_{VW} = \beta_{GP} \cdot \left(1 + \frac{a}{PV^2}\right).$

Exercice 5. Intégrale d'une forme différentielle.

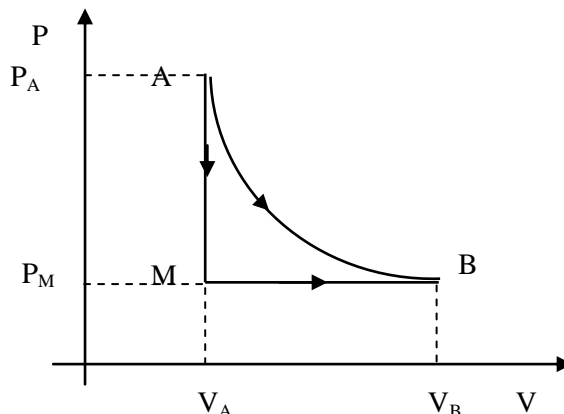
1. Diagramme (P, V). Représentation des courbes suivantes :

1.1. AM d'équation $V = \text{const.}$ (On suppose que $P_A > P_M$) : c'est une droite parallèle à l'axe des P

1.2 MB d'équation $P = \text{const.}$ (On suppose que $V_B > V_M$) : c'est une droite parallèle à l'axe des V

1.3. AB d'équation $PV = \text{cste} = c$

$\Rightarrow P = \frac{c}{V}$: c'est une hyperbole.



2- Calcul du travail

2-1. Pour $A \rightarrow M$, $V = \text{cste} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow \delta W = 0$ et $W_{AM} = 0$

Pour $M \rightarrow B$, $P = \text{cste} = P_M = P_B$ et $\delta W = -P_B \cdot dV \Rightarrow W_{MB} = -P_B(V_B - V_M)$.

2-2. Suivant la courbe $A \rightarrow B$, $PV = \text{cste} = P_A V_A = P_B V_B$

$$\delta W = -P \cdot dV = -P_A V_A \frac{dV}{V} \Rightarrow W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} -P_A V_A \frac{dV}{V} = -P_A V_A \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V}$$

$$W_{AB} = -P_A V_A \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

$$2-3. \quad W'_{AB} = W_{AM} + W_{MB} = -P_B(V_B - V_M). \quad (1)$$

$$W_{AB} = -P_A V_A \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (2).$$

Les expressions (1) et (2) montrent que : $W_{AB} \neq W'_{AB}$.

Conclusion : L'intégrale de la forme différentielle $\delta W = -P \cdot dV$ dépend du chemin suivi pour effectuer cette intégration. D'où :

- ✓ $\delta W = -P \cdot dV$, n'est pas une différentielle totale exacte.
- ✓ W n'est pas une fonction d'état.

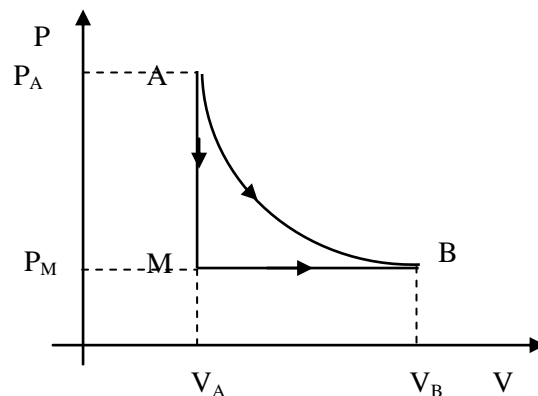
Remarque : En considérant V et P comme variables indépendantes, la forme différentielle du travail s'écrit :

$\delta W = -P \cdot dV + 0 \cdot dP$, avec $A = -P$ et $B = 0$ ce qui donne :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial(-P)}{\partial P}\right)_V = -1 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial B}{\partial V}\right)_P = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_V \neq \left(\frac{\partial B}{\partial V}\right)_P.$$

- ✓ Ce qui confirme que δW , n'est pas une différentielle totale exacte. **(d.t.e.)**.

3- Interprétation géométrique du travail dans le diagramme (P, V) .



B- Concepts et définitions.

Exercice 1.

Grandeur extensive = proportionnelle à la masse du système.

Grandeur intensive = indépendante de la masse du système.

D'où le tableau suivant :

Grandeurs extensives	Volume, énergie, quantité de mouvement, charge électrique,...
Grandeurs intensives	Pression, température, masse volumique,...

Exercice 2.

1- Un système composé de deux blocs en cuivre identiques à des températures différentes.

C'est un système **hors équilibre** car les deux blocs en cuivre ont des températures différentes. Le système évoluera vers l'état d'équilibre où les températures des deux blocs seront égales.

2-Un mélange d'eau liquide et de glace à la température de 0°C et sous la pression atmosphérique :

- **L'air ambiant est à 0°C :** dans ce cas le système est **en équilibre** car on a égalité de la température du système et de son environnement.
- **L'air ambiant est à 25°C :** dans ce cas le système est **hors équilibre**. Le système évoluera vers l'état d'équilibre où la température du système et de son environnement seront égales. La glace va se transformer en eau liquide, ensuite toute l'eau va se réchauffer auprès de l'air jusqu'à atteindre 25°C . C'est l'état d'équilibre final.

Exercice 3.

1. Ressort subissant lentement des allongements faibles : **transformations réversible** car lente. Le ressort garde son élasticité et le retour à l'état initial suivant le même chemin qu'à l'aller est tout à fait possible.

2. Ressort subissant lentement des allongements très grands : **transformations irréversible** car un allongement important fait perdre au ressort son élasticité et par conséquent le retour à l'état initial suivant le même chemin qu'à l'aller est impossible.

3. Deux blocs en cuivre, l'un chaud et l'autre froid : **transformations irréversible, car spontanée**. Le système évoluera vers l'état d'équilibre final où les températures des deux blocs seront égales. Le retour à l'état initial est impossible.

4. Une boîte divisée en deux compartiments séparés par une cloison. L'un contient un gaz, l'autre est vide. Que se passe-t-il lorsqu'on supprime la cloison entre les compartiments?

Le gaz occupe tout le volume disponible. La **transformation est irréversible, car spontanée**. Le retour à l'état initial n'est pas impossible sans intervention du milieu extérieur.

Exercice 4.

1- Gaz parfait - par définition :

- Volume des particules constituant le gaz (molécules, atomes, ions) négligeable devant le volume du récipient qui contient le gaz.
- Très faible interaction entre les particules ce qui suppose des particules très éloignées les unes des autres.
- Seuls existent les chocs de particules avec les parois du récipient contenant le gaz.

En pratique cela signifie : faible pression (peu de matière) et grand volume. De plus l'équation d'état n'est valable que dans les situations d'état d'équilibre thermodynamique.

2- Cycle.

