

TD N° 1

Exercice N°1

1- Définir les termes suivants :

a) - système b) - fonction d'état c) - variables d'état d) - variables extensives et variables intensives e) - phase f) - gaz parfait s) - gaz réel g) - transformation thermodynamique r) transformation réversible et irréversibles q) - transformation quasistatique et polytropique .

2- parmi les grandeurs physiques suivantes : pression **P**, température **T**, masse **m**, masse volumique **ρ**, concentration **C_m**, énergie interne **U**, la fraction molaire **X_i**, distance **d**, volume molaire **V_m** et force **F**. Quelles sont les grandeurs extensives et intensives.

3- soit les deux fonctions **f(x,y)** et **g(x,y)** :

$$f(x,y) = x^3 + y^2 + \sqrt{x \cdot y}$$

$$g(x,y) = x^3 \cdot y - e^{(x \cdot y)}$$

1- Donner l'expression **D.T.E** pour la fonction **f(x,y)** et **g(x,y)**.

2- Sont-elles des fonctions d'état ?

4- Montrer que le volume **V** est une fonction d'état dans les deux cas :

a) - Pour un cylindre de rayon **R** et hauteur **C**. / b) gaz parfait.

Exercice N°2

Calculer la valeur de la constante des gaz parfaits (**R**) sachant que 1mol de Gaz Parfait occupe un volume de **22,4L** sous une pression de **1atm** à **0°C**.

1. en L. atm .mol⁻¹. K⁻¹

2. en L. Bar .mol⁻¹. K⁻¹

3. en J. mol⁻¹. K⁻¹

4. en L. mm Hg.mol⁻¹. K⁻¹

5. en cal. mol⁻¹.K⁻¹

On donne : **1atm=1,01325 10⁵ P** et **1cal=4,18 Joules**

Exercice N°3

Supposant un gaz parfait dans un cylindre sous une pression **P** et volume **V**. ce gaz subit une transformation élémentaire dans son volume **dv**.

1- Montrer que le travail échangé est : **δW = - P.dV**

2- Quel est le travail échangé durant les transformations réversibles suivantes :

a) - transformation **isobare** b) - transformation **isochore** c) - transformation **isotherme**.

3- Donner l'expression de la quantité de chaleur **Q** échangée pour chaque transformation.

4- Donner l'expression de **W** et **Q** pour une transformation isotherme irréversible.

Exercice N°4

Calculer le travail échangé avec le milieu extérieur au cours de la compression de **25g** d'azote depuis la pression **P1=1atm** jusqu'à La **P2=10 atm** à la température de **25°C** dans les deux cas suivants :

1.Compression effectuée de manière réversible.

2.Compression effectuée de manière irréversible. Comparer les résultats obtenus.

Exercice N°5

L'état initial d'une mole de gaz parfait est caractérisé par **P₀ = 2.10⁵Pa**, **V₀=14 l**. On fait subir successivement à ce gaz:

- une détente isobare, qui double son volume.

- une compression isotherme, qui le ramène à son volume initial,

- un refroidissement isochore, qui le ramène à l'état initial (**P₀, V₀**).

a) - A quelle température s'effectue la compression isotherme ? En déduire la pression maximale atteinte.

b) -Représenter le cycle de transformations dans le **diagramme (P, V)**

c)- Calculer le travail, la quantité de chaleur et la variation d'énergie interne échangés par le système au cours de chaque transformation ?.

d)-Faire le bilan du cycle ?. On donne : constante des gaz parfaits : **R = 8,314 J. mol⁻¹K⁻¹**.

Exercice N° 2:

INTRODUCTION

- Soit une fonction d'état $F(x, y)$ des variables x et y . La variation infinitésimale dF de cette fonction au cours d'une transformation est une différentielle totale exacte.

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy \dots (1)$$

- la variation d'une fonction d'état ne dépend que de l'état initial et l'état final.

- la variation d'une fonction d'état est indépendante du chemin ou parcours au cours de la transformation.

- Si F est une f.É, dF sera une différentielle totale exacte pour ceci elle doit répondre au condition suivante:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} \dots (2) \quad (\text{l'équation d'Euler})$$

- * pour un gaz parfait nous avons: $PV = nRT$ ou $V = nRT/P$

V : une fonction d'état
donc

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (\text{expression de la variation } dV)$$

dV d.T.É elle doit répondre à la condition:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T}$$

$$\frac{\partial V}{\partial P} = \frac{-nRT}{P^2} \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{-nRT}{P^2} \right) = \frac{-nR}{P^2} \dots (1)$$

$$\frac{\partial V}{\partial T} = \frac{nR}{P} \quad \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{nR}{P} \right) = -\frac{nR}{P^2} \dots (2)$$

$$(1) = (2) \Rightarrow V \text{ fonction d'état.}$$

b) Pour un cylindre de rayon r et hauteur h

$$V_{\text{cyl}} = \pi r^2 h \quad \frac{\partial}{\partial h} \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial V}{\partial h} \right)$$

$$\frac{\partial V}{\partial h} = 2\pi r h \quad \frac{\partial}{\partial h} (2\pi r h) = 2\pi r \dots (1)$$

$$\frac{\partial V}{\partial r} = \pi r^2 \quad \frac{\partial}{\partial r} (\pi r^2 h) = 2\pi r h \dots (2)$$

$$(1) = (2) \quad V_{\text{cyl}} \text{ fonction d'état}$$

$$(2) \quad dP = \left(-\frac{RT}{V^2} \right) dV + \left(\frac{R}{V} \right) dT \dots (*)$$

P. fonction d'état

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right) dV \quad \text{d.t.e.} \quad (1)$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 P}{\partial V \partial T} \quad \text{équation d'Euler} \quad (2)$$

de l'équation (1) et (2)

$$\frac{\partial P}{\partial T} = R/V \quad \text{et} \quad \frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{RT}{V^2}$$

alors suivant la condition (2)

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{R}{V}\right) = -R/V^2 \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{RT}{V^2}\right) = -R/V^2 \quad (2)$$

$$(1) = (2) \quad \text{P. fonction d'état.}$$

pour le travail w

$$dW = \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial W}{\partial V}\right) dV \quad (**)$$

d'autre part:

$$dW = \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial W}{\partial V}\right) dV \quad (3)$$

de (**) et (3)

$$\left(\frac{\partial W}{\partial V}\right) = \frac{nRT}{V} \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial W}{\partial V}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{V}\right) = \frac{nR}{V} \quad (1')$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right) = 0 \quad \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial V} (0) = 0 \quad (2')$$

(1') \neq (2') w n'est pas une fonction d'état

$$dQ = C_v dT + l dV; Q = f(T, V) \quad (1)$$

$$dQ = C_p dT + h dP; Q = f(T, P) \quad (2)$$

$$dQ = \lambda dP + \mu dV; Q = f(P, V) \quad (3)$$

les coefficients thermiques pour un gaz quelconque ;

(1)=(2)=(3), on peut écrire donc :

$$C_v dT + l dV = C_p dT = \mu dV \quad \text{pour des transformations isobares}$$

$$C_v dT = C_p dT + h dP = \lambda dP \quad \text{pour des transformations isochores}$$

De ces égalités on tire :

$$\lambda = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right); \mu = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right); l = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right); h = (C_v - C_p) \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)$$

$$\text{Dans le cas des gaz parfait : } PV = RT, \text{ d'où : } T = \frac{PV}{R}; \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right) = \frac{P}{R} \text{ et } \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right) = \frac{V}{R}$$

$$\text{selon la relation de Mayer } C_p - C_v = R \text{ et } \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$\text{Les coefficients thermiques deviennent pour G P : } \lambda = \frac{1}{\gamma-1}; \mu = \frac{\gamma}{\gamma-1}; l = P; h = -V$$

$$dQ = C_v dT + P dV;$$

$$dQ = C_p dT - V dP,$$

$$dQ = \frac{1}{\gamma-1} dP + \frac{\gamma}{\gamma-1} P dV$$

Exercice N°3.

(2)

Détente isobare		compression isotherme	
État (1)	État (2)	État (2)	État (3)
$P_1 = 2 \text{ atm}$	$P_2 = P_1$	$T = \text{cte}$	$P_3 = ? \text{ 4 atm}$
$T_1 = ? \text{ 341,46 K}$	$T_2 = ? \text{ 682,92 K}$		$T_3 = T_2$
$V_1 = 14 \text{ l}$	$V_2 = 2V_1$		$V_3 = V_1$

Refroidissement isochore $V = \text{cte}$

① calcul de T_1 et P_{max} .

$P_1 V_1 = n R T_1$ / $n = 1 \text{ mole}$... $T_1 = P_1 V_1 / R = 2 \cdot 14 / (0,082) = 341,46 \text{ K}$

(1) Transf isobare $P_1 = P_2 \Rightarrow \frac{n R T_2}{V_2} = \frac{n R T_1}{V_1} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1} / V_2 = 2V_1$

$T_2 = 2T_1 = 682,92 \text{ K}$

(2) Transf isotherme $T_3 = T_2 \Rightarrow P_3 V_3 = P_2 V_2 / V_3 = V_1$
 $P_3 = 2P_1 = 4 \text{ atm}$.

② la Représentation des 3 Transf sur le diagramme (P, V)

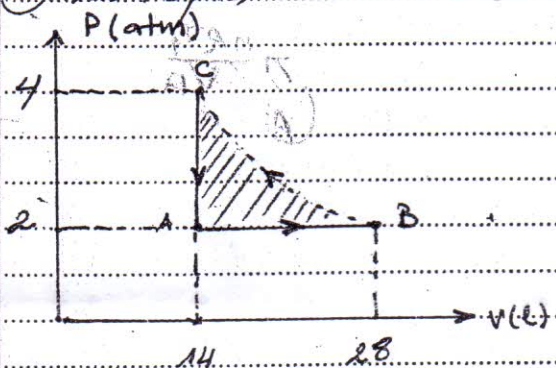


Diagramme de Clapeyron

③ calcul du travail échangé pour chaque Transf.

(a) $P = \text{cte}$ - $dW = - \int P dV$ / $P = \text{cte}$
 $W_{12} = -P_1 (V_2 - V_1) = -2 \cdot 14 = -28 \text{ l}\cdot\text{atm}$

$W_{12} = -28 \text{ l}\cdot\text{atm}$

(b) $T = \text{cte}$ $dW = \int -P dV = -nRT \ln \frac{V_3}{V_2}$

$W_{23} = +38,82 \text{ l}\cdot\text{atm}$

(c) $V = \text{cte}$ $W = 0$
 $W_{\text{cycle}} = W_{12} + W_{23} + W_{31} = -28,0 + 38,82 + 0 = +10,82 \text{ l}\cdot\text{atm}$

$W_{\text{cycle}} = +10,82 \text{ l}\cdot\text{atm}$

Exercice N°4

Les données: $36 \text{ g } (O_2)$ $n = 36 / 32 = 1,125 \text{ mole}$
 $T = 300 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$

A (1,125 mole, 1 atm, 300 K, 27,675 l) $V_A = 1,125 \times 0,082 \times 300 = 27,6$

compression isotherme jusqu'à $P_2 = 15 \text{ atm}$.

$V_B = \frac{nRT_B}{P_B} = \frac{1,125 \cdot 0,082 \cdot 300}{15} = 1,845 \text{ l}$

B (1,125 mole, 15 atm, 300 K, 1,845 l).

(réversible)

② - le travail W de la compression:

$dW_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} -P dV = - \int_{V_A}^{V_B} nRT \frac{dV}{V} = -nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} \Rightarrow W_{AB} = -nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$

$$W_{AB} = -1,125 \cdot 0,082 \cdot 300 \cdot \ln \frac{1,845}{27,675} = 74,94 \text{ l. atm.}$$

Si cette compression est irréversible.

$$W'_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} -P_{ext} dV \quad / \quad P_{ext} \neq P_{int} \quad \text{et} \quad P_{ext} = P_{final}$$

$$W'_{AB} = -P_B \int_{V_A}^{V_B} dV = -P_B (V_B - V_A) = P_B (V_A - V_B)$$

$$W'_{AB} = 15 (27,675 - 1,845) = +387,45 \text{ l. atm.}$$

Le travail de la détente W'_{BA} (réversiblement)

$$W_{BA} = - \int_{V_B}^{V_A} P_{ext} dV = -nRT \ln \frac{V_A}{V_B} = -1,125 \cdot 0,082 \cdot 300 \cdot \ln \frac{27,675}{1,845}$$

$$W_{BA} = -74,94 \text{ l. atm.}$$

La détente se fait rapidement (Transf. irréversible)

$$W'_{BA} = - \int_{V_B}^{V_A} P_{ext} dV \quad / \quad P_{ext} \neq P_{int} \quad \text{et} \quad P_{ext} = P_{final} = P_A$$

$$W'_{BA} = -P_A (V_A - V_B) = \left(\frac{nRT}{V_A} \right) (V_B - V_A) = 15 \left(\frac{27,675 - 1,845}{1,845} \right)$$

$$W'_{BA} = nRT \left(\frac{V_B}{V_A} - 1 \right) \Rightarrow W'_{BA} = -25,83 \text{ l. atm.}$$

Transf.	COM. Rév	COM. Irév	détente rév	détente irrév
W (l.atm)	+74,94	+387,45	-74,94	-25,83

comparaison:

* compression isotherme $W_{irr} > W_{rév}$

* détente " $W_{irr} > W_{rév}$

* $W_{compression} > 0$

* $W_{détente} < 0$

Etat initial	Transformation		Etat final
	reversible		
$P_1 = 2 \text{ atm}$	$P/V = \text{cte}$	$P_2 = 4 \text{ atm}$	
$T_1 = 273 \text{ K}$		$T_2 = ?$	
$V_1 = ?$		$V_2 = ?$	

Calculer T_2, V_1, V_2 :-

$$P/V = \text{cte} \Rightarrow P_1/V_1 = P_2/V_2 \Rightarrow P_2/P_1 = V_2/V_1 = 2 \Rightarrow V_2 = 2V_1$$

$$V_1 = nRT_1/P_1 = 1 \text{ mole} \cdot 0,082 \cdot 273 \text{ K} / 2 \text{ atm} = 11,2 \text{ l}$$

$$V_2 = 2V_1 = 22,4 \text{ l} \quad \text{et} \quad T_2 = P_2 V_2 / nR = 4 \cdot 22,4 / 0,082 = 1092,7$$

donc (A) (1 mole, 2 atm, 273 K, 11,2 l)

(B) (1 mole, 4 atm, 1092,7 K, 22,4 l)

(2) le travail échangé W :-

$$dW = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_{\text{ext}} \cdot V}{V} dV = - \frac{P}{V} \int_{V_1}^{V_2} V dV$$

$$W_{AB} = - \frac{1}{2} \frac{P_1}{V_1} (V_2^2 - V_1^2) = - \frac{1}{2} \frac{2 \text{ atm}}{11,2 \text{ l}} ((22,4)^2 - (11,2)^2)$$

$$W_{AB} = - 33,6 \text{ l} \cdot \text{atm} = - 814,4 \text{ cal}$$

(3) Variation de l'énergie interne ΔU .

$$\Delta U = n C_V \Delta T = n C_V (T_2 - T_1) = 1 \text{ mole} \cdot \frac{5}{2} R (1092,7 - 273)$$

$$\Delta U = 2459 \text{ cal} = 2,459 \text{ kcal}$$

(4) quantité de chaleur Q .

$$Q = \Delta U - W = 2459 + 814,4 = 3273,4 \text{ cal}$$

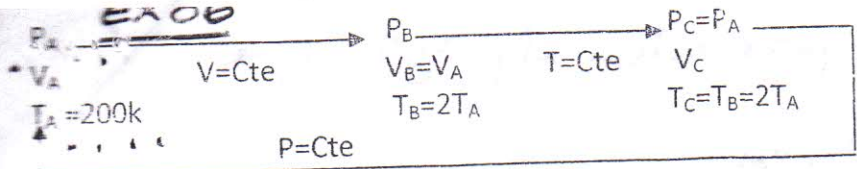
$$Q = 3,2734 \text{ kcal}$$

(5) l'enthalpie ΔH :

$$\Delta H = n C_p \Delta T = n C_p (T_2 - T_1) = n (R + 3R/2) (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = n \cdot 5R/2 (T_2 - T_1) = 1 \text{ mole} \cdot \frac{5}{2} R (1092,7 - 273)$$

$$\Delta H = 4098 \text{ cal}$$



1/ Calcul de Q ; W ; ΔU ; ΔH pour chaque transformation et pour le cycle :

A.....B V=Cte

$W_{AB} = 0 ; \Delta U_{AB} = Q_{AB} = nC_v(T_B - T_A) = (1/8.31) \cdot (5/2) \cdot 8.31(400 - 200) = + 500 \text{ J}$

$\Delta H_{AB} = nC_p(T_B - T_A) = (1/8.31) \cdot (7/2) \cdot 8.31(400 - 200) = + 700 \text{ J}$

B.....C T=Cte

$\Delta U_{BC} = \Delta H_{BC} = 0 \text{ J} ; W_{BC} = - Q_{BC}, Q_{BC} = +277.26 \text{ J} ; W_{BC} = -277.26 \text{ J}$

$P_C = P_A$, et $P_B/P_A = T_B/T_A = 2$, (car $V_B = V_A$ et $T_B = 2T_A$)

C.....A P=Cte

$\Delta H_{CA} = Q_{CA} = nC_p(T_A - T_C) = (1/8.31) \cdot (7/2) \cdot 8.31(200 - 400) = - 700 \text{ J}$

$\Delta U_{CA} = nC_v(T_A - T_C) = (1/8.31) \cdot (5/2) \cdot 8.31(200 - 400) = - 500 \text{ J}$

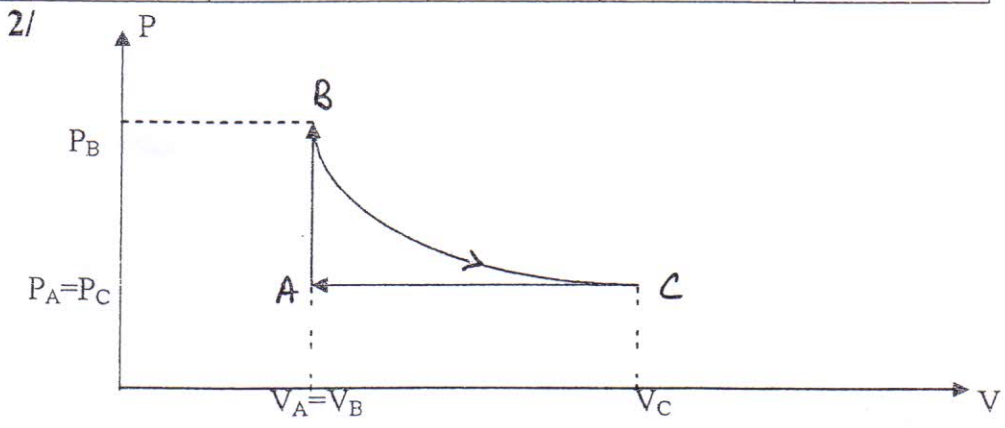
$W_{CA} = \Delta U_{CA} - Q_{CA} = +200 \text{ J}$. Ou bien $W_{CA} = W_T - W_{AC} - W_{BC} = -77.26 - 0 - (-277.26) = +200 \text{ J}$.

Pour le cycle ABCA :

$Q_T = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA} = +77.26 \text{ J} ; W_T = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = -77.26 \text{ J}$

$\Delta U_T = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA} = 0 \text{ J} ; \Delta H_T = \Delta H_{AB} + \Delta H_{BC} + \Delta H_{CA} = 0 \text{ J}$

	Q(J)	W(J)	ΔU(J)	ΔH(J)
A----B	+500	0	+500	+700
B----C	+277.26	-277.26	0	0
C----A	-700	+200	-500	-700
Cycle ABCA	+77.26	-77.26	0	0



3/

- Si la transformation BC est isotherme et réversible, $P_{ext} = P_{int} = P_g = nRT / V$

$W_{BC} = - nRT \ln V_C/V_B = - nR2T_A \ln 2 = -277.26 \text{ J}$.

- Si la transformation BC est isotherme et irréversible :

$W_{BC} = -P_C(V_C - V_B) = - 2nRT_A + nRT_A = - nRT_A = - 200 \text{ J} \neq -277.26 \text{ J}$

Donc : la transformation BC est isotherme réversible.

phases gaz réel - Trans quasistatique et polytropique.

$P, T, m, \mathcal{G}, c_m, v, X_i, d, v_m, F.$

$$f(u, y) = u^3 + y^2 + \sqrt{u, y} \quad g(u, y) = u^3 - y - e^{(u, y)}$$

v fonction d'état / cylindre de r et hauteur c.

no 2: l. bar / molek°