UNIVERSITE MOHAMMED V
FACULTE DES SCIENCES
RABAT – AGDAL

Année universitaire 2013 / 2014
SMP4 - Module 16 - Physique 7

TD de Thermodynamique II
Série n° 1

Exercice 1 : Soit la différentielle : $dX = C\,dT + RT\dfrac{dV}{V}$, où C et R sont des constantes.

1) La différentielle dX est-elle une différentielle totale exacte ?

2) On pose $dS = g(T).dX$, avec $g(T) = T^{\,n}$, n étant un entier positif ou négatif. Que vaut n pour que dS soit une différentielle totale exacte ?

3) Exprimer dans ce cas :

a) les dérivées partielles $\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ et $\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T$;

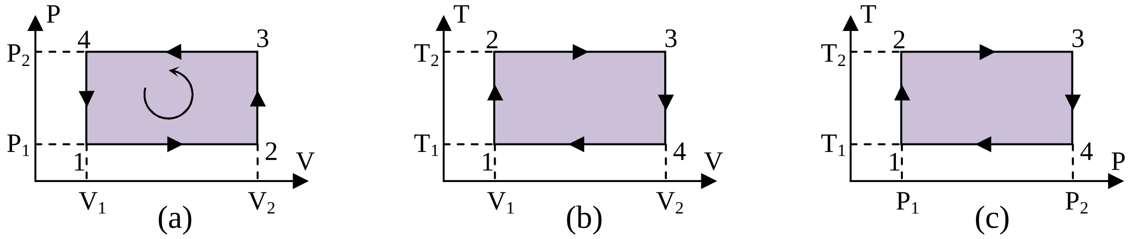
b) la fonction S(T,V) à une constante près.

Exercice 2 : Soient les deux différentielles suivantes :

$$dZ_1 = 2xydx + x^2dy \qquad \text{et} \qquad dZ_2 = 2xydx + xydy.$$

1) Ces différentielles sont-elles exactes ou inexactes ?
2) Calculer $\Delta Z = Z(1,1) - Z(0,0)$ pour chaque différentielle et pour chacun des chemins suivants :
a - le long de la droite $\mathbf{y = x}$;
b - le long de la courbe $\mathbf{y = x^2}$.
3) Que valent les intégrales curvilignes de la différentielle d'une fonction d'état et de la différentielle d'une grandeur de parcours le long d'un contour fermé (cycle thermodynamique) ?

Exercice 3 : On fait subir à une mole de gaz parfait les transformations cycliques représentées sur les diagrammes (a) : (P,V), (b) : (T,V) et (c) : (T,P) ci-dessous :



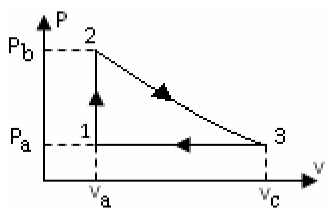
(a) (b) (c)

Dans chaque cas et pour chaque transformation 1 → 2, 2 → 3, 3 → 4, et 4 → 1, calculer le travail et la chaleur mis en jeu entre le système et le milieu extérieur, en fonction du rapport $\gamma = c_p/c_v$ des chaleurs massiques c_p et c_v, et des grandeurs thermodynamiques indiquées dans chacun des diagrammes. Le premier principe de la thermodynamique est-il vérifié ?

Exercice 4 :

On fait subir à une masse m d'un gaz parfait le cycle des trois transformations réversibles représentées sur le diagramme P-v ci-dessous :

1 → 2 : transformation isochore
2 → 3 : transformation isotherme
3 → 1 : transformation isobare



1) Calculer les énergies chaleur et travail mises en jeu le long de chaque transformation.

2) En déduire les énergies chaleur et travail mises en jeu le long du cycle. Conclure.

<u>Corrigé Exercice 1</u> :

Rappel : Considérons la forme différentielle de la fonction F(x,y,z) :

$$dF(x,y,z)=\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z}.dx+\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z}.dy+\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y}.dz=P(x,y,z).dx+Q(x,y,z).dy+R(x,y,z).dz.$$

Une condition nécessaire et suffisante pour que la forme différentielle dF(x,y,z) soit une différentielle totale exacte est la condition de Schwarz :

$$\left(\frac{\partial P(x,y,z)}{\partial y}\right)_{x,z}-\left(\frac{\partial Q(x,y,z)}{\partial x}\right)_{y,z}=0$$

$$\left(\frac{\partial Q(x,y,z)}{\partial z}\right)_{x,y}-\left(\frac{\partial R(x,y,z)}{\partial y}\right)_{x,z}=0$$

$$\left(\frac{\partial R(x,y,z)}{\partial x}\right)_{y,z}-\left(\frac{\partial P(x,y,z)}{\partial z}\right)_{x,y}=0$$

1) Posons $P(T,V)=C$, et $Q(T,V)=\frac{RT}{V}$, la différentielle $dX=C\,dT+RT\,\frac{dV}{V}$ s'écrit :

$$dX=P(T,V)\,dT+Q(T,V)\,dV$$

Pour que dX soit une différentielle totale exacte, il faut et il suffit que :

$$\left(\frac{\partial P(T,V)}{\partial V}\right)_{T}-\left(\frac{\partial Q(T,V)}{\partial T}\right)_{V}=0.$$

$\left(\frac{\partial P(T,V)}{\partial V}\right)_{T}=\left(\frac{\partial C}{\partial V}\right)_{T}=0$ puisque C = constante.

$\left(\frac{\partial Q(T,V)}{\partial T}\right)_{V}=\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{RT}{V}\right)_{V}=\frac{R}{V}.$

$\left(\frac{\partial P(T,V)}{\partial V}\right)_{T}$ et $\left(\frac{\partial Q(T,V)}{\partial T}\right)_{V}$ sont différents, la différentielle dX n'est donc pas une différentielle totale exacte.

2) On pose $dS=g(T)\,dx=T^{n}\,dx=T^{n}\left(C\,dT+RT\frac{dV}{V}\right)=C\,T^{n}dT+\frac{RT^{n+1}}{V}\,dV.$

Écrivons dS sous la forme :

$dS=P'(T,V)\,dT+Q'(T,V)\,dV$ où $P'(T,V)=C\,T^{n}$ et $Q'(T,V)=\frac{RT^{n+1}}{V}.$

$\left(\frac{\partial P'(T,V)}{\partial V}\right)_{T}=0$ et $\left(\frac{\partial Q'(T,V)}{\partial T}\right)_{V}=(n+1)\frac{RT^{n}}{V}.$

Pour que dS soit une différentielle totale exacte, il faut que et il suffit que :

$\left(\frac{\partial P'(T,V)}{\partial V}\right)_{T}-\left(\frac{\partial Q'(T,V)}{\partial T}\right)_{V}=0$, c'est-à-dire : $(n+1)\frac{RT^{n}}{V}=0.$

La seule valeur de n vérifiant cette condition est n = -1.

3) a) $dS=C\,T^{n}dT+\frac{RT^{n+1}}{V}\,dV=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V}dT+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T}dV$

Pour n = -1 : $dS=C\frac{dT}{T}+R\frac{dV}{V}$, ce qui donne : $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V}=\frac{C}{T}$ et $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T}=\frac{R}{V}.$

b) A partir de la différentielle : $dS=C\frac{dT}{T}+R\frac{dV}{V}$, nous avons :

$$\int dS = C\int \frac{dT}{T} + R\int \frac{dV}{V} \qquad \rightarrow \qquad S - S_o = C\ln(T) + R\ln(V).$$

<u>Corrigé Exercice 2</u> :

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

dF est dite différentielle totale exacte si et seulement si :

$P(x,y) = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y$, $Q(x,y) = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x$, et $\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y$.

$\mathbf{dZ_1 = 2xydx + x^2dy = P(x,y)\,dx + Q(x,y)\,dy}$ $\rightarrow$ P(x,y) = 2xy et Q(x,y) = x^2

$\rightarrow$ $\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = 2x$, et $\left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y = 2x$, $\rightarrow$ $\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y$

Donc dZ_1 est une différentielle totale exacte.

$\mathbf{dZ_2 = 2xydx + xydy = P'(x,y)\,dx + Q'(x,y)\,dy}$ $\rightarrow$ P'(x,y) = 2xy et Q'(x,y) = xy

$\rightarrow$ $\left(\frac{\partial P'}{\partial y}\right)_x = 2x$, et $\boldsymbol{\left(\frac{\partial Q'}{\partial x}\right)_y = y}$, $\rightarrow$ $\boldsymbol{\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x \neq \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y}$

Donc dZ_2 n'est pas une différentielle totale exacte.

2) Z_1 et Z_2 peuvent faire l'objet de fonctions d'état si la variation entre un état initial et un état final est indépendante du chemin suivit.

- Considérons la variation ΔZ_1 de la fonction Z_1 :

  a - <u>le long de la droite y = x</u> :

$y = x \rightarrow dy = dx \rightarrow \Delta Z_{1,1} = \int dZ_1 = \int 2xydx + x^2dy = \int_0^1 3x^2dx = x^3\Big|_0^1 = 1.$

  b - <u>le long de la courbe y = x^2</u> :

$y = x^2 \rightarrow dy = 2xdx \rightarrow \Delta Z_{1,2} = \int dZ_1 = \int 2xydx + x^2dy = \int_0^1 4x^3dx = x^4\Big|_0^1 = 1.$

$\Delta Z_{1,1} = \Delta Z_{1,2}$ $\rightarrow$ si dZ_1 est une différentielle totale exacte, alors Z_1 est une fonction d'état, et sa variation $\Delta Z_1 = \Delta Z_{1,1} = \Delta Z_{1,2}$ ne dépend pas du chemin suivi.

- Considérons à présent la variation ΔZ_2 de la fonction Z_2 :

  a - <u>le long de la droite y = x</u> :

$y = x \rightarrow dy = dx \rightarrow \Delta Z_{2,1} = \int dZ_2 = \int 2xydx + xydy = \int_0^1 3x^2dx = x^3\Big|_0^1 = 1.$

  b - <u>le long de la courbe y = x^2</u> :

$y = x^2 \rightarrow dy = 2xdx \rightarrow$

$$\Delta Z_{2,2} = \int dZ_2 = \int 2xydx + xydy = \int_0^1 2x^3dx + 2x^4dx = \frac{2}{4}x^4\Big|_0^1 + \frac{2}{5}x^5\Big|_0^1 = \frac{9}{10} \neq 1.$$

$\Delta Z_{1,1} \neq \Delta Z_{1,2}$ $\rightarrow$ si dZ_1 n'est pas une différentielle totale exacte, alors Z_2 n'est pas une fonction d'état, et sa variation ΔZ_2 dépend du chemin suivi.

3) - L'intégrale curviligne de la différentielle d'une fonction d'état le long d'un contour fermé est nulle : $\oint dU = \Delta U = 0$; $\oint dS = \Delta S = 0$.

- L'intégrale curviligne de la différentielle d'une grandeur de parcours le long d'un contour fermé est, en général, non nulle : $\oint \delta w = W \neq 0$; $\oint \delta q = Q \neq 0$.

<u>Corrigé Exercice 3</u> :

a) Variables P,V :

- Les travaux échangés avec le milieu extérieur valent :

  - le long de l'isobare 1 → 2 : $W_{1,2} = - P_1(V_2 – V_1)$,

  - le long de l'isochore 2 → 3 : $W_{2,3} = 0$,

  - le long de l'isobare 3 → 4 : $W_{3,4} = - P_2(V_1 – V_2)$,

  - le long de l'isochore 4 → 1 : $W_{1,2} = 0$.

Le travail total échangé avec le milieu extérieur est donc :

$$\boxed{W = W_{1,2} + W_{2,3} + W_{3,4} + W_{4,1} = (P_2 – P_1)(V_2 – V_1)}.$$

Le travail $W = \oint - PdV$ est également mesuré par l'aire hachurée du diagramme (P,V). Il est compté positivement car le cycle est décrit dans le sens trigonométrique direct.

- Les quantités de chaleurs valent, compte tenu des équations d'état : $P_iV_i = RT_i$ (n = 1) :

  - le long de l'isobare 1 → 2 : $Q_{1,2} = \int_{T_1}^{T_2} C_{pm}\, dT = C_{pm}\,(T_2 - T_1)$,

  - le long de l'isochore 2 → 3 : $Q_{2,3} = \int_{T_2}^{T_3} C_{vm}\, dT = C_{vm}\,(T_3 - T_2)$,

  - le long de l'isobare 3 → 4 : $Q_{3,4} = \int_{T_3}^{T_4} C_{pm}\, dT = C_{pm}\,(T_4 - T_3)$,

  - le long de l'isochore 4 → 1 : $Q_{4,1} = \int_{T_4}^{T_1} C_{vm}\, dT = C_{vm}\,(T_1 - T_4)$.

C_{pm} et C_{vm} sont respectivement les capacités thermiques du gaz parfait relatives à une mole : l'enthalpie H d'un gaz parfait ne dépend que de la température T : $H(T) = U(T) + PV = U(T) + nRT$.

Par dérivation : $$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR$$

les capacités calorifiques ont pour expressions : $C_p = mc_p = \frac{dH}{dT}$ et $C_v = mc_v = \frac{dU}{dT}$.

d'où la relation de Mayer : $C_p – C_v = nR$; en posant ensuite $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$ on obtient :

$C_p = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1}$ et $C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}$, et relativement à une mole de gaz : $C_{pm} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$ et $C_{vm} = \frac{R}{\gamma - 1}$

  - le long de l'isobare 1 → 2 : $Q_{1,2} = \int_{T_1}^{T_2} C_{pm}\, dT = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P_1(V_2 - V_1)$,

  - le long de l'isochore 2 → 3 : $Q_{2,3} = \int_{T_2}^{T_3} C_{vm}\, dT = \frac{R}{\gamma - 1}(T_3 - T_2) = \frac{1}{\gamma - 1} V_2(P_2 - P_1)$,

  - le long de l'isobare 3 → 4 : $Q_{3,4} = \int_{T_3}^{T_4} C_{pm}\, dT = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_4 - T_3) = -\frac{\gamma}{\gamma - 1} P_2(V_2 - V_1)$,

  - le long de l'isochore 4 → 1 : $Q_{4,1} = \int_{T_4}^{T_1} C_{vm}\, dT = \frac{R}{\gamma - 1}(T_1 - T_4) = -\frac{1}{\gamma - 1} V_1(P_2 - P_1)$.

La quantité de chaleur totale échangée $Q = \sum_i Q_i$ est alors :

$$\boxed{Q = - (P_2 - P_1)(V_2 - V_1)}$$

On a W = - Q, ce qui vérifie le principe de l'équivalence : $(Q + W)_{cycle} = 0$.

b) Variables T,V :

- Les travaux échangés avec le milieu extérieur valent :

  - le long de l'isochore 1 → 2 : $W_{1,2} = 0$,

  - le long de l'isotherme 2 → 3 : $W_{2,3} = RT_2 \ln \frac{V_1}{V_2} = -RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$,

  - le long de l'isochore 3 → 4 : $W_{3,4} = 0$,

  - le long de l'isotherme 4 → 1 : $W_{4,1} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$.

Le travail total échangé avec le milieu extérieur est donc : $W = - R\,(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}$

- Les quantités de chaleurs valent :

  - le long de l'isochore 1 → 2 : $Q_{1,2} = \int_{T_1}^{T_2} C_{vm}\, dT = \frac{R}{\gamma-1}(T_2 - T_1)$,

  - le long de l'isotherme 2 → 3 : $Q_{2,3} = - W_{2,3} = +RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$,

  - le long de l'isochore 3 → 4 : $Q_{3,4} = \int_{T_3}^{T_4} C_{vm}\, dT = - \frac{R}{\gamma-1}(T_2 - T_1)$,

  - le long de l'isotherme 4 → 1 : $Q_{4,1} = - W_{4,1} = - R\, T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$.

La quantité de chaleur totale échangée est alors :

$$Q = R\,(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Le principe de l'équivalence $(Q + W)_{cycle} = 0$ est encore vérifié.

Ici $W < 0$ et $Q > 0$: le système fournit un travail et reçoit de la chaleur, contrairement au cycle précédent.

c) Variables T,P :

- Les travaux échangés avec le milieu extérieur valent :

  - le long de l'isobare 1 → 2 : $W_{1,2} = - P_1(V_2 - V_1) = - R(T_2 - T_1)$,

  - le long de l'isotherme 2 → 3 : $W_{2,3} = RT_2 \ln \frac{P_2}{P_1}$,

    $$\left(PV = RT \rightarrow V = \frac{RT}{P} \rightarrow dV = -\frac{RT}{P^2}dP \rightarrow W_{2,3} = -\int P\, dV = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = RT_2 \ln \frac{P_2}{P_1}\right)$$

  - le long de l'isobare 3 → 4 : $W_{3,4} = - P_2(V_4 - V_3) = R(T_2 - T_1)$,

  - le long de l'isotherme 4 → 1 : $W_{4,1} = -RT_1 \ln \frac{P_2}{P_1}$.

Le travail total échangé avec le milieu extérieur est donc :

$$W = R\,(T_2 - T_1) \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

- Les quantités de chaleurs échangées avec le milieu extérieur valent :

- le long de l'isobare $1 \rightarrow 2$: $Q_{1,2} = \int_{T_1}^{T_2} C_{pm}\, dT = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1)$,

- le long de l'isotherme $2 \rightarrow 3$: $Q_{2,3} = - W_{2,3} = + RT_2 \ln\frac{P_2}{P_1}$,

- le long de l'isobare $3 \rightarrow 4$: $Q_{3,4} = \int_{T_3}^{T_4} C_{pm}\, dT = \int_{T_2}^{T_1} C_{pm}\, dT = -\frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1)$,

- le long de l'isotherme $4 \rightarrow 1$: $Q_{4,1} = - W_{4,1} = + RT_1 \ln\frac{P_2}{P_1}$.

La quantité de chaleur totale échangée est alors :

$$Q = - R\,(T_2 - T_1)\ln\frac{P_2}{P_1}.$$

Le principe de l'équivalence $(Q + W)_{cycle} = 0$ est encore vérifié.

Ici $W > 0$ et $Q < 0$: le système reçoit cette fois du travail et fournit de la chaleur au système extérieur, contrairement au cycle précédent.

Exercice 4 :

1°) Transformation isochore 1→2 : $V_1 = V_2$

$W_{1\to 2} = -\int P dV = 0$, $\quad Q_{1\to 2} = \Delta U = mc_v \int dT = mc_v\,(T_2 - T_1)$

$PV = nRT = \frac{m}{M}RT = mrT \quad \Rightarrow \quad dT = \frac{V_1}{mr}dP \quad \Rightarrow \quad Q_{1\to 2} = \frac{c_v}{r} V_1 \int_{P_1}^{P_2} dP = \frac{c_v}{r} V_1\,(P_2 - P_1)$

Transformation isotherme 2→3 : $T_2 = T_3 = T_o$

$W_{2\to 3} = -\int P dV \qquad PV = nRT \quad \Rightarrow \quad P = mr\frac{T}{V}$

$T_2 = T_3 = T = cte \quad \Rightarrow \quad W_{2\to 3} = - mrT_2 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = - mrT_2 \ln\frac{V_3}{V_1} = - mrT_2 \ln\frac{P_2}{P_1}$

La transformation est isotherme $\quad \Rightarrow \quad \Delta U_{2\to 3} = W_{2\to 3} + Q_{2\to 3} = 0$

$\Rightarrow \quad Q_{2\to 3} = - W_{2\to 3} = mrT_2 \ln\frac{V_3}{V_1} = mrT_2 \ln\frac{P_2}{P_1}$

Transformation isobare 3→1 : $P_3 = P_1$

$W_{3\to 1} = -\int_{V_3}^{V_1} P_1 dv = - P_1\,(V_1 - V_3) \quad \Rightarrow \quad W_{3\to 1} = - P_1\,(V_1 - V_3) = mr\,(T_2 - T_1)$

$Q_{3\to 1} = mc_p \int dT = \frac{c_p}{r} P_1 \int_{V_3}^{V_1} dv \quad \Rightarrow \quad Q_{3\to 1} = \frac{c_p}{r} P_1\,(V_1 - V_3) = mc_p\,(T_1 - T_2)$

2°) Sur tout le cycle :

- $Wcycle = W_{1\to 2} + W_{2\to 3} + W_{3\to 1}$

$$\Rightarrow \quad W_{cycle} = - mrT_2 \ln\frac{V_3}{V_1} - P_1\,(V_1 - V_3) = - mrT_2 \ln\frac{V_3}{V_1} + mr\,(T_2 - T_1) = - mrT_2 \ln\frac{P_2}{P_1} - P_1\,(V_1 - V_3)$$

- $Qcycle = Q_{1\to 2} + Q_{2\to 3} + Q_{3\to 1}$

$$Q_{cycle} = - mc_v\,(T_1 - T_2) + mrT_2 \ln\frac{P_2}{P_1} + mc_p\,(T_1 - T_2) = mrT_2 \ln\frac{P_2}{P_1} + mr\,(T_1 - T_2) = mrT_2 \ln\frac{P_2}{P_1} + P_1\,(V_1 - V_3)$$

$\Rightarrow \quad Q_{cycle} + W_{cycle} = 0 \Rightarrow W_{cycle} = - Q_{cycle}$, ce qui vérifie le premier principe $\Delta U_{cycle} = 0$.