

TD de Thermodynamique (GP, GC, GI, MSD) -S1

Série1

Exercice 1

Soit $f(x, y)$ une fonction de deux variables x et y

$$f(x, y) = \sin x \cos y$$

- 1- Calculer la dérivée partielle de $f(x, y)$
- 2- En déduire la différentielle de la dérivée partielle de $f(x, y)$
- 3- Est ce que $df(x, y)$ est différentielle totale exacte ?

Exercice 2

La forme différentielle : $df = 2xzdx + yzdy + \left(x^2 + \left(\frac{y^2}{2}\right)\right) dz$ est-elle différentielle totale ? si oui calculer $f(x, y, z)$

Exercice 3

On considère une masse unitaire $m = 1 \text{ kg}$ d'un gaz quelconque régi par une équation d'état de la forme $f(P, V, T) = 0$ et subissant une transformation réversible.

Démontrer que $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$

Exercice 4

La différentielle de la pression d'un gaz (l'azote entre 0 et 40 atmosphères) est donnée par l'équation relative à une mole :

$$dP = -\frac{RT}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V}\right) dV + \frac{R}{V} \left(1 + \frac{A}{V}\right) dT$$

R et A sont des constantes.

Vérifier que c'est une différentielle totale et en déduire l'équation d'état du gaz $P(V, T)$ dans l'intervalle de pression considéré.

Exercice 5

Une mole d'un gaz réel obéit à l'équation de Berthelot :

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

où a, b et R sont des constantes positives.

1. Ecrire la différentielle de cette équation.
2. En déduire respectivement les expressions des coefficients de variation de pression isochore β et de compressibilité isotherme χ en fonction de V et T .
3. Exprimer le coefficient de dilatation isobare α en fonction de β et de χ . En déduire l'expression de α en fonction de V et T .

Exercice 6

On considère un thermomètre à mercure, gradué selon l'échelle Fahrenheit. Lorsqu'il est plongé dans la glace fondante, il indique la valeur $n = 32^\circ\text{F}$. Dans la vapeur d'eau bouillante, sous la pression atmosphérique, le mercure affleure à la division $n = 212^\circ\text{F}$.

1. Déterminer la température $\theta(^{\circ}\text{C})$ d'un mélange pour lequel ce thermomètre indique la division $n = 50^\circ\text{F}$.
2. Quelle est la température du zéro absolu dans l'échelle de ce thermomètre?
3. Pour quelle température, les deux échelles Celsius et Fahrenheit donneraient la même valeur ?

Exercice 7

Déterminer le travail mis en jeu par 2 litres de gaz parfait maintenus à 25°C sous la pression de 5 atmosphères (état 1) qui se détend de façon isotherme pour occuper un volume de 10 litres (état 2) :

1. De façon réversible
2. De façon irréversible.

A la même température le gaz est ramené de l'état 2 à l'état 1. Déterminer le travail que la compression s'effectue :

3. De façon réversible
4. De façon irréversible.

On donne : $R = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

Correction de la série 1

Exercice 1

Soit $f(x, y)$ une fonction de deux variable x et y :

$$f(x, y) = \sin x \cos y$$

1. La dérivée partielle de $f(x, y)$:

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} (\sin x \cos y)_y = \cos x \cos y$$

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} (\sin x \cos y)_x = -\sin y \sin x$$

2. En déduire la différentielle de la dérivée partielle de $f(x, y)$:

$$df(x, y) = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} dx + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} dy$$

$$df(x, y) = \cos x \cos y dx - \sin y \sin x dy$$

3. Pour que $df(x, y)$ soit une différentielle totale exacte, il faut que :

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial y} (\cos x \cos y) = -\cos x \sin y$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial x} (-\sin y \sin x) = -\cos x \sin y$$

D'où $df(x, y)$ est une différentielle totale exacte.

Exercice 2

$df = 2xz dx + yz dy + \left(x^2 + \left(\frac{y^2}{2} \right) \right) dz$ est-elle une différentielle totale exacte ?

On pose $P(x, y, z) = 2xz$; $Q(x, y, z) = yz$; $R(x, y, z) = x^2 + \left(\frac{y^2}{2} \right)$

De sorte que df s'écrit :

$$df = P(x, y, z)dx + Q(x, y, z)dy + R(x, y, z)dz$$

df est une différentielle totale exacte si et seulement si les conditions suivantes sont vérifiées :

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} ; \frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial x} ; \frac{\partial Q}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial y}$$

On a :

$$\frac{\partial P}{\partial y} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial Q}{\partial x} = 0$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} = 2x \quad \text{et} \quad \frac{\partial R}{\partial x} = 2x$$

$$\frac{\partial Q}{\partial z} = y \quad \text{et} \quad \frac{\partial R}{\partial y} = y$$

Alors df est une différentielle totale exacte, elle peut s'écrit sous la forme de :

$$df(x, y, z) = \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} dx + \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y} dy + \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial z} dz$$

$$\text{Avec : } P(x, y, z) = \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} ; Q(x, y, z) = \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y} ; R(x, y, z) = \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial z}$$

Pour déterminer $f(x, y, z)$, on va l'intégrer par rapport à x puisqu'on connaît sa dérivée. Les deux dérivées serviront à la détermination des constantes d'intégration :

$$\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} = P(x, y, z) = 2xz \Rightarrow f(x, y, z) = \int 2xz dx = x^2z + g(y, z)$$

La dérivée de cette expression de $f(x, y, z)$ par rapport à y doit être égale à Q .

$$\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y} = g'(y, z) = Q(x, y, z) = yz \Rightarrow g(x, y, z) = \int yz dy = \frac{y^2}{2} z + h(z)$$

On obtient :

$$f(x, y, z) = x^2z + \frac{y^2}{2} z + h(z)$$

La dérivée de cette expression de $f(x, y, z)$ par rapport à z doit être égale à R .

$$\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial z} = x^2 + \frac{y^2}{2} + h'(z) = R(x, y, z) = x^2 + \frac{y^2}{2} \Rightarrow h'(z) = 0 \Rightarrow h(x) = \text{cste}$$

Finalement

$$f(x, y, z) = x^2z + \frac{y^2}{2} z + \text{Cste}$$

$$f(x, y, z) = \left(x^2 + \frac{y^2}{2} \right) z + \text{Cste}$$

Exercice 3

On a l'équation d'état sous la forme : $f(P, V, T) = 0$

Alors on peut avoir :

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT \quad (1)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \quad (2)$$

On remplace alors (2) dans (1) :

$$\begin{aligned} dP &= \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \right] + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT \\ dP &= \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT \\ dP &= \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] dP + \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] dT \end{aligned}$$

Alors :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = 1 \quad (1)$$

$$\text{Et } \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = 0 \quad (2)$$

D'après l'équation (2) :
$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

D'où :
$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$$

Exercice 4

La différentielle de la pression d'un gaz (l'azote entre 0 et 40 atmosphères) est donnée par l'équation relative à une mole :

$$dP = -\frac{RT}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V}\right) dV + \frac{R}{V} \left(1 + \frac{A}{V}\right) dT$$

On pose $X(V, T) = -\frac{RT}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V}\right)$ et $Y(V, T) = \frac{R}{V} \left(1 + \frac{A}{V}\right)$

De sorte que la différentielle s'écrit : $dP = X(V, T)dT + Y(V, T)dV$

dP est une différentielle totale exacte si ; $\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial Y}{\partial V}\right)_T$

On a : $\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_V = -\frac{R}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V}\right)$ et $\left(\frac{\partial Y}{\partial V}\right)_T = -\frac{R}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V}\right)$

Donc dP est bien une différentielle totale exacte alors on peut déduire l'équation d'état du gaz $P(V, T)$ l'intervalle de pression considéré.

Donc : $dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$

D'où $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = Y(V, T) = \frac{R}{V} \left(1 + \frac{A}{V}\right) \Rightarrow P(V, T) = \int \frac{R}{V} \left(1 + \frac{A}{V}\right) dT = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{A}{V}\right) + f(V)$

$$P(V, T) = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{A}{V}\right) + f(V)$$

La dérivée de $P(V, T)$ par rapport à V doit être égale à $X(V, T)$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{V^2} \left(1 + \frac{A}{V}\right) - \frac{RT}{V} \frac{A}{V^2} + f'(V)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V}\right) + f'(V) = X(V, T) = -\frac{RT}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V}\right) \Rightarrow f'(V) = 0 \Rightarrow f(V) = \lambda$$

Finalement d'équation d'état du gaz :

$$P(V, T) = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{A}{V}\right) + \lambda$$

Exercice 5

Une mole d'un gaz réel obéit à l'équation de Berthelot :

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

où a, b et R sont des constantes positives.

1. La différentielle de cette équation : $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2}$

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT = \left(\frac{2a}{TV^3} - \frac{RT}{(V-b)^2}\right) dV + \left(\frac{R}{V-b} + \frac{a}{T^2V^2}\right) dT$$
2. Les expressions des coefficients thermoélastiques s'écrivent :

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{et} \quad \chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

On déduit alors les expressions des coefficients de variation de pression isochore β en fonction de V et T :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} + \frac{a}{T^2V^2} = \frac{RT^2V^2 + a(V-b)}{(V-b)(T^2V^2)} \quad \text{et} \quad P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2} = \frac{RT^2V^2 - a(V-b)}{(V-b)TV^2}$$

On remplace alors $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ et P dans β , on obtient :

$$\beta = \frac{(V-b)TV^2}{RT^2V^2 - a(V-b)} \cdot \frac{RT^2V^2 + a(V-b)}{(V-b)(T^2V^2)} = \frac{RT^2V^2 + a(V-b)}{T(RT^2V^2 - a(V-b))}$$

On déduit alors les expressions des de compressibilité isotherme χ en fonction de V et T

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{2a}{TV^3} - \frac{RT}{(V-b)^2} = \frac{2a(V-b)^2 - RT^2V^3}{TV^3(V-b)^2}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{TV^3(V-b)^2}{2a(V-b)^2 - RT^2V^3}$$

On remplace alors $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ dans , on obtient :

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{TV^2(V-b)^2}{RT^2V^3 - 2a(V-b)^2}$$

3. Le coefficient de dilatation isobare α en fonction de β et de χ :

D'après l'exercice 3, on a : $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$

$$V \cdot \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \frac{1}{P} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} \cdot \frac{-1/V}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = -1$$

On sait déjà que $\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ alors : $\alpha \frac{1}{P\beta} \frac{1}{-\chi} = -1 \Rightarrow \alpha = P\beta\chi$

On déduit l'expression de α en fonction de V et T :

En substituant P, β, χ par leur expression en fonction de V et T , et on obtient :

$$\alpha = \frac{(V-b)(RT^2V^2 + a(V-b))}{T(RT^2V^3 - 2a(V-b)^2)}$$

Exercice 6

1. La température $\theta(^{\circ}C)$ d'un mélange pour lequel ce thermomètre indique la division $n = 50^{\circ}F$:

Dans la glace fondante, il indique la valeur $n = 32^{\circ}F$.

Dans la vapeur d'eau bouillante, sous la pression atmosphérique, le mercure affleure à la division $n = 212^{\circ}F$.

Cherchons la courbe d'étalonnage sous la forme d'une droite (car nous avons seulement deux informations) . Posons l'équation thermométrique sous la forme : $\theta (n) = C_1 n + C_2$ où $\theta (n)$ est la température en $^{\circ}C$, n la valeur lu en $^{\circ}F$, C_1 et C_2 sont des constantes d'étalonnage. On a :

$$\begin{cases} n = 32^{\circ}F ; \theta_0 = 0^{\circ}C \\ n = 212^{\circ}F ; \theta_{100} = 100^{\circ}C \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 0 = 32 C_1 + C_2 & (1) \\ 100 = 212 C_1 + C_2 & (2) \end{cases}$$

On en déduit par résolution du système des deux équations aux deux inconnues C_1 et C_2 que $C_1 = \frac{100}{180} = 5/9$ et $C_2 = -160/9$

Alors l'équation thermométrique s'écrit alors $\theta (n) = \frac{5}{9}n - \frac{160}{9}$

Pour $n=50^{\circ}F$, l'équation thermométrique donne : $\theta (n) = \frac{5}{9} \times 50 - \frac{160}{9} = 10^{\circ}C$

2. La température du zéro absolu dans l'échelle de ce thermomètre :

La température du zéro absolu correspond à 0 K c'est-à-dire : $\theta_{0K} = -273.15^{\circ}C$ ce qui donne $n = \frac{\theta (n)-C_2}{C_1}$

$$AN : n = \frac{-273.15 + (\frac{160}{9})}{5/9} = -459.670^{\circ}F$$

3. Les deux échelles Celsius et Fahrenheit donneraient la même valeur lorsque :

$$\theta (n) = n \Leftrightarrow C_1 n + C_2 = n \text{ ce qui donne } n = \frac{C_2}{1-C_1} = -40^{\circ}F = -40^{\circ}C.$$

Exercice 7

1. Déterminer le travail mis en jeu de façon réversible : La transformation est très lente et isotherme, donc la transformation est réversible $P_{ext} = P_{gaz}$ à chaque instant

Cas d'une détente :

$$\delta W = -P_{ext} dV = -P_{gaz} dV$$

$$\text{Alors : } W_{rév} = \int_1^2 -P_{gaz} dV = - \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV \quad \text{car } PV = nRT$$

$$W_{rév} = -nRT \int_1^2 \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$AN : W_{rév} = -5 \times 10^5 \times 2 \times 10^{-3} \times \ln\left(\frac{10}{2}\right) = -1609 J$$

2. Déterminer le travail mis en jeu de façon irréversible : La transformation est très rapide et isotherme, donc la transformation est irréversible $P_{ext} = P_{final} = P_2$.

Cas d'une détente :

Donc on peut supposer qu'il y a une transformation isochore puis suivie par une transformation isobare :

$$\delta W = -P_{ext} dV = -P_2 dV \quad \text{or} \quad P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} \quad \text{car la transformation est isotherme}$$

$$\text{Alors : } W_{irrév} = -\int_1^2 P_2 dV = -P_2 (V_2 - V_1)$$

$$AN : W_{irrév} = -10^5 \times (10 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-3}) = -800 J$$

On peut noter que nous pouvons récupérer moins de travail en détente irréversible par rapport à réversible : $W_{rév} < W_{irrév}$

3. Déterminer le travail mis en jeu de façon réversible : La transformation est très lente et isotherme, donc la transformation est réversible $P_{ext} = P_{gaz}$ à chaque instant

Cas d'une Compression :

$$\delta W = -P_{ext} dV = -P_{gaz} dV$$

$$\text{Alors : } W_{rév} = \int_2^1 -P_{gaz} dV = -\int_2^1 \frac{nRT}{V} dV \quad \text{car } PV = nRT$$

$$W_{rév} = -nRT \int_2^1 \frac{dV}{V} = -P_1 V_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$AN : W_{rév} = -5 \times 10^5 \times 2 \times 10^{-3} \times \ln\left(\frac{2}{10}\right) = 1609 J$$

4. Déterminer le travail mis en jeu de façon irréversible : La transformation est très rapide et isotherme, donc la transformation est réversible $P_{ext} = P_{final} = P_1$.

Cas d'une compression :

Donc on peut supposer qu'il y a une transformation isochore puis suivie par une transformation isobare :

$$\delta W = -P_{ext} dV = -P_1 dV$$

Alors :

$$W_{irrév} = -\int_2^1 P_1 dV = -P_1 (V_1 - V_2)$$

$$AN : W_{irrév} = -5 \times 10^5 \times (2 \times 10^{-3} - 10 \times 10^{-3}) = 4000 J$$

On peut noter que nous pouvons récupérer moins de travail en compression irréversible par rapport à réversible : $W_{rév} < W_{irrév}$