

Corrige de la série 1 de thermodynamique (25-26)

Exercice 1

1. Différentielle de $f(x,y)$

La fonction est $f(x,y) = x^2y + xy^2 - 2x^3y^2$.

La différentielle totale est $df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$.

Calculs : $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 2xy + y^2 - 6x^2y^2$, $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = x^2 + 2xy - 4x^3y$.

Ainsi, $df = (2xy + y^2 - 6x^2y^2)dx + (x^2 + 2xy - 4x^3y)dy$.

2.

a) dg et df DTE ?

Les formes sont : $df = x^2y^2 dx - \frac{2}{3}x^3y^3 dy$ et $dg = (x^2y - 2y) dx + (\frac{x^3}{3} - 2x) dy$.

Pour vérifier l'exactitude, le critère est $\left(\frac{\partial g}{\partial x \partial y}\right)_{y,x} = \left(\frac{\partial g}{\partial y \partial x}\right)_{x,y}$

- Pour df : $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = x^2y^2$, $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = -\frac{2}{3}x^3y^3$, $\left(\frac{\partial f}{\partial x \partial y}\right)_{y,x} = 2x^2y \neq -2x^3y^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial y \partial x}\right)_{x,y}$ donc df n'est pas totale s exacte.

- Pour dg : $\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y = x^2y - 2y$, $\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = \frac{x^3}{3} - 2x \Rightarrow \left(\frac{\partial g}{\partial x \partial y}\right)_{y,x} = x^2 - 2$, $\left(\frac{\partial g}{\partial y \partial x}\right)_{x,y} = x^2 - 2$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial g}{\partial x \partial y}\right)_{y,x} = \left(\frac{\partial g}{\partial y \partial x}\right)_{x,y}$$

b) les fonctions pour df et dg

- pour df: $\left(\frac{\partial g}{\partial x \partial y}\right)_{y,x} \neq \left(\frac{\partial g}{\partial y \partial x}\right)_{x,y}$ donc elle n'est pas totale exacte donc pas de fonction simple.

- Pour dg $\left(\frac{\partial g}{\partial x \partial y}\right)_{y,x} = \left(\frac{\partial g}{\partial y \partial x}\right)_{x,y}$ donc elle est totale exacte

$$\Rightarrow g(x,y) = \int \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y dx = \int (x^2y - 2y) dx = \frac{1}{3}x^3y - 2xy + c.$$

Vérification : $dg = \frac{\partial g}{\partial x} dx + \frac{\partial g}{\partial y} dy$ reproduit la forme

1. Montrer que la forme différentielle suivante est exacte : $dP = -\frac{RT}{V^2} dV + \frac{R}{V} dT$

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

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

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}$$

$$\text{Critère de DTE : } \left(\frac{\partial P}{\partial V \partial T}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial P}{\partial T \partial V}\right)_{V,T}.$$

- $\left(\frac{\partial P}{\partial V \partial T}\right)_{T,V} = -\frac{R}{V^2}$
- $\left(\frac{\partial P}{\partial T \partial V}\right)_{V,T} = -\frac{R}{V^2}$

Intégration pour trouver P(V,T)

$$\text{Puisque exacte, } P = \int \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV.$$

$$p = \int \left(-\frac{RT}{V^2}\right) dV = \frac{RT}{V} + cte \quad \text{si } cte = 0$$

$$\Rightarrow \mathbf{p} = \frac{RT}{V}$$

Exercice 2

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

$$\text{Pour un gaz parfait, } \delta W = -PdV = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$\text{donc } \delta Q = dU + \frac{nRT}{V} dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + nR \frac{dV}{V}.$$

$$\text{Ainsi, } dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + nR \frac{dV}{V} \right].$$

$$dS \text{ étant exacte, les dérivées croisées s'égalisent : } \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{nR}{V} \right)_V, \text{ ce qui}$$

$$\text{implique } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0.$$

Exercice 3

- I- a. Bouteille de gaz fermée : Système fermé : il n'y a pas d'échange de matière, mais des échanges de chaleur sont possibles avec l'environnement.
- b. Casserole ouverte avec eau en ébullition : Système ouvert : échange de matière (vapeur d'eau) et d'énergie (chaleur et travail).
- c. Thermos parfaitement isolé : Système isolé : aucun échange de matière ni d'énergie avec l'extérieur.
- d. Cylindre avec piston mobile diathermique : Système fermé : pas d'échange de matière, mais échange de travail (piston mobile) et de chaleur (paroi diathermique).
- e. Réacteur chimique continu : Système ouvert : entrée et sortie de matière et échanges énergétiques.

II- 1. Classification des grandeurs :

Grandeur	Type
Masse m	Extensive
Volume V	Extensive
Température T	Intensive
Pression P	Intensive
Énergie interne $U=nc_v\Delta T$	Extensive
Masse volumique ρ	Intensive
Volume massique v	Intensive

2. $v = \frac{V}{m} = \frac{\text{Extensive}}{\text{Extensive}} = \text{intensive}$

3. Lorsqu'un système est divisé en deux sous-systèmes identiques : a) les grandeurs extensives sont divisées par deux, b) tandis que les grandeurs intensives restent inchangées.

Exercice 4

Densités de l'huile et de Hg

$$d_{\text{solide, liquide}} = \frac{\rho_{\text{solide, liquide}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

1. Pour l'huile : $d_{\text{huile}} = \frac{\rho_{\text{huile}}}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{850}{1000} = 0,85.$

Pour le mercure : $d_{\text{Hg}} = \frac{\rho_{\text{Hg}}}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{13600}{1000} = 13,6.$

2. Un récipient contient 4 L d'huile, soit $V = 4 \times 10^{-3} \text{ m}^3.$

a) La masse est $\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho_{\text{huile}} \times V = 850 \times 4 \times 10^{-3} = 3,4 \text{ kg}.$

b) Le volume spécifique v est l'inverse de la masse volumique : $v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$

$$v = \frac{1}{\rho_{\text{huile}}} = \frac{1}{850} = 1,176 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}.$$

3. Ordre de densité croissante : huile ($850 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), eau ($1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), mercure ($13600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Ainsi, dans le récipient, l'huile flotte sur l'eau, qui flotte sur le mercure.

II :

1. Le volume spécifique v est défini par $v = \frac{V}{m}$, où V est le volume et m la masse. Dans le S.I., son unité est $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.
2. Pour $V = 2,5 \text{ m}^3$ et $m = 5 \text{ kg}$:
 - a) $v = \frac{V}{m} = \frac{2,5}{5} = 0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.
 - b) La masse volumique $\rho = \frac{1}{v} = \frac{1}{0,5} = 2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.
- c) $d_{\text{gaz}} = \frac{\rho_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{air}}} = \frac{2}{1,29} = 1,55$
3. a) Chaque sous-système a une masse $m' = \frac{5}{2} = 2,5 \text{ kg}$.
Le volume de chaque sous-système est $V' = \frac{2,5}{2} = 1,25 \text{ m}^3$.
- b) Le volume spécifique reste $v = 0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, car il est une propriété intensive indépendante de la masse.

Exercice 5

- 1) Une masse d'un gaz parfait subit une transformation isotherme de l'état défini par ($P_1 = 1 \text{ atm}$, $V_1 = 2 \text{ l}$, $T_1 = 25^\circ\text{C}$) à l'état ($P_2 = 12 \text{ atm}$), calculer V_2 ?
- 2) Cette masse subit une transformation isobare de son état initial jusqu'à $T_3 = 267^\circ\text{C}$, calculer V_3 ?
- 3) On introduit cette masse dans un cylindre en acier fermé à 27°C et 2 atm . Quelle est sa pression P_f si on chauffe jusqu'à 130°C .

1. Transformation isotherme (T constante)

Température initiale : $T_1 = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$ (T reste 298 K).

$$P_1 V_1 = P_2 V_2.$$

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{1 \times 2}{12} = 0,167 \text{ L}.$$

2. Transformation isobare (P constante = 1 atm)

$$\frac{V}{T} = \text{cte.} \Rightarrow \frac{V_3}{T_3} = \frac{V_1}{T_1}$$

$$T_3 = 267^\circ\text{C} = 540 \text{ K}.$$

$$V_3 = V_1 \times \frac{T_3}{T_1} = 2 \times \frac{540}{298} \approx 2 \times 1,812 = 3,624 \text{ L}.$$

3. Transformation isochore (V constante = 2 L)

Température initiale : $T_1 = 27^\circ\text{C} = 300 \text{ K}$.

Température finale : $T_2 = 130^\circ\text{C} = 403 \text{ K}$.

$$\frac{P}{T} = \text{cte.}, \frac{P_f}{T_f} = \frac{P_i}{T_i}$$

$$P_f = P_i \times \frac{T_f}{T_i} = 2 \times \frac{403}{300} \approx 2 \times 1,343 = 2,686 \text{ atm.}$$

Exercice 6

1. 180 g d'eau liquide de 0°C à 100°C

Chauffage sensible à T : $Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T$.

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 1 \text{ cal/g} \cdot \text{K} = 4,18 \text{ J/g} \cdot \text{K}, \Delta T = 100 \text{ K. } 1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

$$Q_1 = 180 \times 1 \times 100 = 18\,000 \text{ cal} = 75\,240 \text{ J.}$$

2. 220 g de glace de 0°C à 100°C vapeur

Étapes : Fusion à 0°C → Chauffage eau liquide (0-100)°C → Vaporisation à 100°C

$$\text{- à } 0^\circ\text{C} : Q_{\text{fus}} = 220 \times 334,4 = 73\,568 \text{ J}$$

$$\text{- } 0^\circ\text{C} \rightarrow 100^\circ\text{C} : C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 1 \text{ cal/g} \cdot \text{K}, Q_{\text{liq}} = 220 \times 1 \times 100 = 22\,000 \text{ cal}$$

$$Q_{\text{liq}} = 91\,960 \text{ J.}$$

$$\text{- } 100^\circ\text{C} : Q_{\text{vap}} = 220 \times 540 = 118\,800 \text{ cal} = 496\,584 \text{ J.}$$

$$Q_2 = 73\,568 + 91\,960 + 496\,584 = 662\,112 \text{ J}$$

3. 330 g de glace de -10°C à 127°C

Étapes : Chauffage glace -10°C - 0°C → Fusion à 0°C → Chauffage liquide 0°C - 100°C →

Vaporisation à 100°C → Chauffage vapeur 100°C-127°C

$$\text{- } -10^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C} : Q_1 = 330 \times 0,5 \times 10 = 1\,650 \text{ cal} = 6\,897 \text{ J.}$$

$$\text{- } 0^\circ\text{C} : Q_{\text{fus}} = 330 \times 334,4 = 110\,352 \text{ J.}$$

$$\text{- } 0^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C} : Q_2 = 330 \times 1 \times 100 = 33\,000 \text{ cal} = 137\,940 \text{ J.}$$

$$\text{- } 100^\circ\text{C} : Q_3 = 330 \times 540 = 178\,200 \text{ cal} = 744\,876 \text{ J.}$$

$$\text{- } 100^\circ\text{C} - 127^\circ\text{C} : n = 330/18 = 18,33 \text{ mol,}$$

$$Q_4 = 18,33 \times 8,22 \times 27 = 4\,065 \text{ cal} = 16\,991,7 \text{ J.}$$

$$Q_3 = 6\,897 + 110\,352 + 137\,940 + 744\,876 + 16\,991,7 = 1\,017\,056,7 \text{ J}$$

4. 14,5 g d'air de 67°C à 830°C (molaire, masse molaire $\approx 29 \text{ g/mol}$)

Nombre de moles : $n = 14,5/29 = 0,5 \text{ mol}, \Delta T = 763 \text{ K.}$

a) Volume constant ($Q_V = n \cdot C_v \cdot \Delta T$) : $Q_V = 0,5 \times 20,9 \times 763 = 7\,984 \text{ J.}$

b) Pression constante ($Q_P = n \cdot C_p \cdot \Delta T$) : $Q_P = 0,5 \times 29,0 \times 763 = 11\,084 \text{ J.}$

Exercice 7

1. Calcul du travail pour chaque transformation

a) Transformation isochore puis isobare

- Étape 1 : Isochore ($V = 3V_0$)

Le volume étant constant, on a $dV = 0$, donc :

$$W_1 = 0.$$

- Étape 2 : Isobare ($P = 3P_0$)

$$W_2 = -P (V_2 - V_1) = -3P_0 (V_0 - 3V_0) = 6 P_0 V_0.$$

Travail total :

$$W = W_1 + W_2 = 6 P_0 V_0 = 6 \cdot 10^2 \text{ J}.$$

b) Transformation isobare puis isochore

-Étape 1 : Isobare ($P = P_0$)

$$W_1 = -P_0 (V_2 - V_1) = -P_0 (V_0 - 3V_0) = 2 P_0 V_0.$$

-Étape 2 : Isochore

$$W_2 = 0.$$

Travail total : ($V = V_0$)

$$W = W_1 + W_2 = 2 P_0 V_0 = 2 \cdot 10^2 \text{ J}.$$

c) Transformation telle que $P \cdot V = \text{constante}$

$$\text{On a : } P \cdot V = C = P_1 V_1 = 3P_0 V_0.$$

$$\text{Donc : } P = nRT / V.$$

Le travail est donné par :

$$W = -\int P dV = -\int (nRT/V) dV = -nRT \ln(V_2/V_1).$$

En remplaçant : $nRT = PV$

$$W = -3P_0 V_0 \ln(V_0 / 3V_0) = 3 P_0 V_0 \ln(3) = 3,295 \cdot 10^2 \text{ J}.$$

2. Choix de la transformation la plus économique

La transformation isobare puis isochore est celle qui nécessite le moins d'énergie.

3. Travail de compression d'un gaz réel

$$\delta W = -P dV \Rightarrow W = -\int P dV.$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV = -RT \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{dV}{V-b} \right) + a \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2}$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V-b} = \ln(V-b) \text{ et } \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2} = -1/V$$

$$\Rightarrow w = -RT \ln \frac{(V_2 - b)}{(V_1 - b)} - a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

Cette expression montre que le travail d'un gaz réel diffère de celui d'un gaz parfait en raison du volume propre des molécules (b) et des interactions attractives (a). Pour $a = 0$ et $b = 0$, on retrouve le résultat du gaz parfait (chapitre II).

Exercice 8

1. Les énergies chaleur et travail mises en jeu le long de chaque transformation :

Transformation isochore ($V_1 = V_2 = V_a$) :

$$W_{1 \rightarrow 2} = -\int P dV = 0$$

La transformation est isochore.

$$\bullet \quad Q_{1 \rightarrow 2} = \Delta U = nC_v \int dT = C_v(T_2 - T_1)$$

Transformation isotherme ($T_2 = T_3$) :

$$\bullet \quad W_{2 \rightarrow 3} = -\int P dV = -nRT_2 \int_{V_a}^{V_c} \frac{dV}{V} = -RT_2 \ln \frac{V_c}{V_a}$$

$$\bullet \quad Q_{2 \rightarrow 3} + W_{2 \rightarrow 3} = \Delta U = 0$$

la transformation est isotherme, la variation de l'énergie interne est nulle, donc :

$$Q_{2 \rightarrow 3} = -W_{2 \rightarrow 3}$$

Transformation isobare ($P_3 = P_1 = P_a$) :

$$\bullet \quad W_{3 \rightarrow 1} = -\int P dV = -P_a(V_a - V_c)$$

$$\bullet \quad Q_{3 \rightarrow 1} = \Delta U_{3 \rightarrow 1} - W_{3 \rightarrow 1} = nC_v(T_1 - T_3) + P_a(V_a - V_c)$$

2. Sur tout le cycle :

$$\bullet \quad W_{\text{cycle}} = W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 1} = -RT_2 \ln \frac{V_c}{V_a} + -P_a(V_a - V_c)$$

$$Q_{\text{cycle}} = Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{3 \rightarrow 1} = nC_v(T_2 - T_1) + R T_2 \ln \frac{V_c}{V_a} + nC_v(T_1 - T_3) + P_a(V_a - V_c)$$

Avec : $T_2 = T_3$

On a alors :

$$Q_{\text{cycle}} + W_{\text{cycle}} = 0$$

Donc le **premier principe de la thermodynamique** est vérifié

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0$$