

**TD de Thermodynamique II**  
**Série n° 2**

**Exercice 1 :** Soient les différentielles :  $dH = C_p dT + (h + v) dP$ , et  $dS = (C_p / T) dT + (h / T) dP$ , où  $C_p$  et  $h$  sont les coefficients calorimétriques relatifs au système monophasé étudié.

1) En explicitant les relations imposées par le fait que  $dH$  et  $dS$  sont des différentielles totales exactes, déterminer le coefficient  $h$ . En déduire le coefficient  $(\partial C_p / \partial P)_T$ .

2) On s'intéresse à l'équation d'état des gaz parfaits  $PV - nRT = 0$ , calculer  $h$ . Montrer que  $C_p$  ne dépend pas de  $P$ . Calculer alors les fonctions d'état  $H$  et  $S$  en supposant que  $C_p$  ne dépend pas de  $T$ .

3) On s'intéresse successivement aux équations d'état :

$$P(V - nb) - nRT = 0 \quad \text{et} \quad (P + n^2 a / V^2)(V - nb) = nRT.$$

Reprendre la question 2 avec les mêmes hypothèses.

**Exercice 2 : Transformation polytropique d'un gaz parfait**

1) Montrer que pour une mole de gaz parfait, on a :  $dU = C_{vm} dT$ , et  $dH = C_{pm} dT$ , où  $C_{pm}$  et  $C_{vm}$  sont les capacités thermiques molaires respectivement à pression et volume constants. Exprimer  $C_{pm}$  et  $C_{vm}$  en fonction de la constante des gaz parfaits  $R$  et du rapport constant  $\gamma = C_{pm} / C_{vm}$ .

2) Ce gaz subit une transformation polytropique entre l'état 1 ( $T_1, V_1, P_1$ ) et l'état 2 ( $T_2, V_2, P_2$ ). Une transformation est dite polytropique si à chaque instant le système est dans un état d'équilibre interne et vérifie  $PV^k = \text{cte}$ , où  $k$  est une constante positive fonction des conditions expérimentales.

Montrer que le travail échangé par la mole de gaz au cours de la transformation s'écrit :

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{k - 1}.$$

3) En déduire une expression du transfert thermique  $Q$  sous la forme  $Q = C_m (T_2 - T_1)$ . On exprimera  $C_m$  en fonction de  $k$  et  $\gamma$ .

4) Donner une interprétation physique de la quantité  $C_m$ .

5) Donner la valeur de  $C_m$  ainsi qu'une interprétation physique de cette valeur dans les cas suivants :  $k = 0$ ,  $k = 1$ ,  $k = \gamma$  et  $k \rightarrow \infty$ .

**Exercice 3 :** On fait subir à un gaz parfait une transformation isotherme à  $T_0$  qui le fait passer de la pression  $P_1$  à la pression  $P_2$ . On note  $c_p$  et  $c_v$  les chaleurs spécifiques respectivement à pression et à volume constant.

1) Donner l'expression différentielle de l'énergie interne  $U$  du gaz en fonction des variables  $P$  et  $T$ . En déduire celle de l'entropie  $S$  en fonction des mêmes variables.

2) La transformation étant réversible, calculer les énergies travail  $W_r$  et chaleur  $Q_r$  mises en jeu. Calculer la variation d'entropie  $\Delta S$  du gaz.

3) La transformation étant irréversible, on impose tout au long de la transformation une pression extérieure  $P_2$ .

3.a) Calculer les énergies travail  $W_i$  et chaleur  $Q_i$  mises en jeu.

3.b) Etudier la quantité  $\Delta S - Q_i / T_0$  en fonction de  $P_2 / P_1$ . Conclure.

3.c) Etudier la quantité  $W_i - W_r$  en fonction des valeurs de  $P_2 / P_1$ . Conclure.

4.a) Le gaz n'est pas parfait, la transformation est réversible, à partir du premier et du second principes de la thermodynamique, exprimer l'énergie travail  $W_r$  en fonction de  $\Delta U$ ,  $\Delta S$  et  $T_0$ .

4.b) Que pensez-vous de la quantité  $W_i - W_r$ .

### Corrigé Exercice 1 :

$$1) \quad dH = C_p dT + (h + V) dP \quad \text{et} \quad dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h}{T} dP$$

$$dH \text{ est une différentielle totale exacte} \rightarrow \left( \frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1)$$

$$dS \text{ est une différentielle totale exacte} \rightarrow \left( \frac{\partial (C_p/T)}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial (h/T)}{\partial T} \right)_P$$

$$\rightarrow \frac{1}{T} \left( \frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T + C_p \left( \frac{\partial (1/T)}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P - \frac{h}{T^2}$$

$$\left( \frac{\partial (1/T)}{\partial P} \right)_T = 0 \rightarrow \left( \frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P - \frac{h}{T} \quad (2)$$

$$(1) = (2) \rightarrow h = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \rightarrow \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P$$

$$\rightarrow \left( \frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P \quad (3)$$

$$2) \quad PV - nRT = 0 \rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P} \rightarrow h = -V.$$

$$\rightarrow \left( \frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = 0. \rightarrow C_p \text{ ne dépend pas de } P.$$

On supposant que  $C_p$  ne dépend pas de  $T$  :

$$dH = C_p dT + (h + V) dP \rightarrow dH = C_p dT \rightarrow H = C_p T + H_o$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h}{T} dP \rightarrow dS = C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \rightarrow S = C_p \ln(T) - nR \ln(P) + S_o.$$

3) On reprend la démarche de la question précédente avec les résultats généraux de la question 1.

$$a) \quad P(V - nb) = nRT \Rightarrow (V - nb) = \frac{nRT}{P} \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} + nb$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P} \Rightarrow h = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = nb - V$$

$$dH = C_p dT + nb.dP \Rightarrow H = C_p T + nb.P + H_o$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h}{T} dP \Rightarrow S = C_p \ln(T) - nR \ln(P) + S_o$$

$$\left( \frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P = 0 \rightarrow C_p \text{ ne dépend pas de } P.$$

$$b) \quad \left( P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \Rightarrow PV + \frac{n^2 a}{V} - \frac{n^3 ab}{V^2} = nRT + nbP$$

$$\Rightarrow \left[ P - \frac{n^2 a}{V^2} + \frac{2n^3 ab}{V^3} \right] dV = nR dT$$

$$\Rightarrow \left[ P + \frac{n^2 a}{V^2} - \frac{2n^2 a}{V^3} (V - nb) \right] dV = nR dT \quad (4)$$

Le terme  $\frac{n^2 a}{V^2}$ , correctif de la pression  $P$ , est introduit par Van Der Waals pour tenir compte des interactions entre les molécules gazeuses d'un gaz réel. Pour une quantité fixe de gaz, plus le volume  $V$  est grand et plus les molécules sont éloignées les unes des autres. Le terme  $\frac{n^2 a}{V^2}$  devient d'autant plus faible que le volume est grand, et en première approximation, le terme  $\frac{2n^2 a}{V^3}(V - nb)$  pourra être négligé. L'équation (4) se réduit alors à :

$$\left[ P + \frac{n^2 a}{V^2} - \frac{2n^2 a}{V^3}(V - nb) \right] dV \approx \left[ P + \frac{n^2 a}{V^2} \right] dV = \frac{nRT}{(V - nb)} dV = nRdT$$

$$\Rightarrow \frac{nRT}{(V - nb)} dV = nRdT \Rightarrow \frac{dV}{dT} = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{V - nb}{T} \Rightarrow h = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = nb - V$$

Les expressions de  $H$  et  $S$  seront les mêmes que celles obtenues à la question 3a).

### Corrigé Exercice 2 :

1)  $dU = \delta Q - PdV \rightarrow$  à volume constant :  $dU = \delta Q$  et  $\delta Q = C_v dT$   
 $\rightarrow dU = C_v dT = mc_v dT = nMc_v dT = nC_{vm} dT$

De même :  $dH = dU + d(PV) = \delta Q + VdP \rightarrow$  à pression constante :  $dH = \delta Q$  et  $dH = \delta Q$   
 $\rightarrow dH = C_p dT = mc_p dT = nMc_p dT = nC_{pm} dT$

Pour une mole de gaz parfait, on a donc :  $dU = C_{vm} dT$  et  $dH = C_{pm} dT$ .

A partir des deux relations :  $C_{pm} - C_{vm} = R$  et  $\frac{C_{pm}}{C_{vm}} = \gamma$ ,

on en déduit :  $C_{pm} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$  et  $C_{vm} = \frac{R}{\gamma - 1}$ .

Physiquement,  $C_{pm}$  et  $C_{vm}$  correspondent au transfert thermique molaire échangé par le système pour une variation de température de 1 K au cours d'une transformation isobare, respectivement isochore.

2) A chaque instant le système est en équilibre thermodynamique interne : sa pression est définie est uniforme à chaque instant et  $\delta W = -PdV$ .

Ainsi :  $\delta W = -PdV = -cte \cdot \frac{dV}{V^k}$ ,

soit :  $W = -cte \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^k} = -cte \cdot \frac{1}{1-k} \cdot \left( V_2^{1-k} - V_1^{1-k} \right)$

$cte = P_1 V_1^k \rightarrow W = -P_1 V_1^k \cdot \frac{1}{1-k} \cdot \left( V_2^{1-k} - V_1^{1-k} \right)$

$\rightarrow W = -\frac{1}{1-k} \cdot \left( P_1 V_1^k V_2^{1-k} - P_1 V_1 \right)$

$P_1 V_1^k = P_2 V_2^k \rightarrow W = -\frac{1}{1-k} \cdot \left( P_2 V_2^k V_2^{1-k} - P_1 V_1 \right) = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{k - 1}$

3) Pour une mole d'un gaz parfait,

$dU = C_{vm} dT \rightarrow \Delta U = \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) = \frac{1}{\gamma - 1} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$

Le bilan énergétique appliqué au système gazeux s'écrit :  $\Delta U = Q + W \rightarrow Q = \Delta U - W$

d'où :

$$Q = (P_2 V_2 - P_1 V_1) \left[ \frac{1}{\gamma - 1} - \frac{1}{k - 1} \right],$$

ou encore :

$$Q = \frac{k - \gamma}{(\gamma - 1)(k - 1)} R (T_2 - T_1)$$

Q est donc de la forme  $Q = C_m (T_2 - T_1)$ , avec  $C_m = \frac{k - \gamma}{(\gamma - 1)(k - 1)} R$ .

4) On rappelle que :

- pour une transformation isochore :  $dQ = \delta U = C_{vm} dT \rightarrow C_{vm} = (\partial Q / \partial T)_V$
- pour une transformation isobare :  $dQ = \delta H = C_{pm} dT \rightarrow C_{pm} = (\partial Q / \partial T)_P$
- pour une transformation polytropique :  $\delta Q = C_m dT \rightarrow C_m = (\partial Q / \partial T)_{PV^\gamma}$

$C_{vm}$ ,  $C_{pm}$  et  $C_m$  ont la même unité :  $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ,  $C_m$  apparaît donc comme le transfert thermique molaire échangé par le système pour une variation de température de 1 K au cours d'une transformation polytropique.

5)  **$k = 0$**  :  $C_m = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R$ , soit  $C_m = C_{pm}$  ; la transformation est isobare puisque  $PV^0 = P = cte$ .

**$k = 1$**  :  $C_m \rightarrow \infty$ , ce qui correspond au cas où le système peut emmagasiner une quantité de chaleur quelconque sans variation de température. En effet, pour que  $\delta Q = C_m dT$  soit finie pour  $C_m \rightarrow \infty$ , il faut que  $dT = 0$ . La transformation est alors isotherme, ce qu'on retrouve puisque si  $k = 1$ ,  $PV^1 = cte$ , or le gaz est parfait, soit  $PV = RT = cte$ .

**$k = \gamma$**  :  $C_m = 0$  ; la transformation est adiabatique caractérisée par  $PV^\gamma = cte$ .

Dire que  $C_m$  est nulle revient à dire que le système n'a pas la capacité d'échanger de la chaleur avec le milieu extérieur puisque  $\delta Q = C_m dT = 0$ . Noter bien que cela n'empêche pas la température du système de varier, la transformation n'est pas isotherme.

**$k \rightarrow \infty$**  :  $C_m = \frac{1}{\gamma - 1} R$  ; soit  $C_m = C_{vm}$  ; la transformation est isochore puisque  $PV^k = cte$  s'écrit

encore  $P^{1/k} V = cte$ , soit si  $k \rightarrow \infty$ ,  $V = cte$ .

On regroupe les résultats dans le tableau suivant :

transformation	capacité thermique
isobare, $P = cte$	$C_{pm}$
isochore, $V = cte$	$C_{vm}$
isotherme, $T = cte$	infinie
adiabatique	nulle

### Corrigé Exercice 3 :

1.  $dU = m c_v dT \Rightarrow U = m c_v T + U_0$ .

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU - \delta W}{T} = \frac{m c_v dT + PdV}{T} = m c_v \frac{dT}{T} + m r \frac{dV}{V}.$$

En différenciant l'équation des gaz parfaits  $PV = nRT$ , on obtient :

$$PdV + VdP = nRdT \rightarrow dV = \frac{nR}{P}dT - \frac{V}{P}dP \rightarrow \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P}$$

$$\rightarrow dS = mc_v \frac{dT}{T} + mr \frac{dV}{V} = mc_v \frac{dT}{T} + mr \left( \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right) = m(c_v + r) \frac{dT}{T} - mr \frac{dP}{P} = mc_p \frac{dT}{T} - mr \frac{dP}{P}$$

$$\rightarrow dS = mc_p \frac{dT}{T} - mr \frac{dP}{P} \Rightarrow \boxed{S = mc_p \ln(T) - mr \ln(P) + S_0}$$

Ce résultat peut être obtenu par intégration directe de la différentielle :  $dS = mc_v \frac{dT}{T} + mr \frac{dV}{V}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow S &= mc_v \ln(T) + mr \ln(V) + S'_0 & \Rightarrow S &= mc_v \ln(T) + mr \ln\left(\frac{mrT}{P}\right) + S'_0 \\ & & \Rightarrow S &= mc_v \ln(T) + mr \ln(mrT) - mr \ln(P) + S'_0 \\ & & \Rightarrow S &= \{mc_v + mr\} \ln(T) - mr \ln P + \{mr \ln(mr) + S'_0\} \\ & & \Rightarrow \boxed{S &= mc_p \ln(T) - mr \ln(P) + S_0} \end{aligned}$$

2. Le gaz est parfait, la transformation est isotherme  $\Rightarrow P_2 V_2 = P_1 V_1 = mrT_0$  :

$$\Rightarrow dU = mc_v dT = 0 \Rightarrow \Delta U = W_r + Q_r = mc_v \Delta T = 0 \Rightarrow Q_r = -W_r.$$

$$W_r = - \int_{V_1}^{V_2} PdV = -mrT_0 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -mrT_0 \ln \frac{V_2}{V_1} = mrT_0 \ln \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow Q_r = -mrT_0 \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T_0}, \text{ soit : } \Delta S = -mr \ln \frac{P_2}{P_1} = mr \ln \frac{V_2}{V_1}$$

3. La transformation est irréversible et isotherme :  $\Delta U = W_i + Q_i = 0$

$$\mathbf{3.a -} \Delta U = 0 \Rightarrow -Q_i = W_i = - \int P_e dV = - \int_{V_1}^{V_2} P_2 dV = -P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_2 (V_2 - V_1).$$

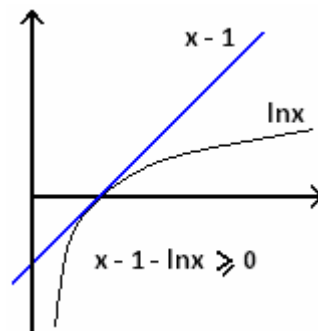
$$P_1 V_1 = mrT_0 \Rightarrow V_1 = \frac{mrT_0}{P_1} \Rightarrow P_2 V_1 = mrT_0 \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow P_2 (V_1 - V_2) = mrT_0 \left( \frac{P_2}{P_1} - 1 \right)$$

$$\Rightarrow W_i = mrT_0 \left( \frac{P_2}{P_1} - 1 \right) \text{ et } Q_i = -mrT_0 \left( \frac{P_2}{P_1} - 1 \right)$$

$$\mathbf{3.b -} \Delta S - \frac{Q_i}{T_0} = -mr \ln \frac{P_2}{P_1} + mr \left( \frac{P_2}{P_1} - 1 \right) \text{ soit : } \Delta S - \frac{Q_i}{T_0} = mr \left( \frac{P_2}{P_1} - 1 - \ln \frac{P_2}{P_1} \right).$$

$$\text{En posant : } x = \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow \Delta S - \frac{Q_i}{T_0} = mr [x - 1 - \ln x] \geq 0. \quad (\text{cas où } P_2 > P_1)$$

$$\text{Transformation irréversible} \rightarrow S^i \geq 0 \rightarrow \Delta S - \frac{Q_i}{T_0} = S^i = mr [x - 1 - \ln x] \geq 0.$$



3.c - Etude de la quantité  $W_i - W_r$  :

$$\text{Pour une transformation réversible : } \Delta U = W_r + Q_r ;$$

$$\Delta S = S^e + S^i = S^e \quad (S^i = 0 \text{ car transformation réversible})$$

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T_o} \Rightarrow W_r = \Delta U - Q_r = \Delta U - T_o \cdot \Delta S$$

Pour une transformation réversible :  $\Delta U = W_i + Q_i$

$$\Delta S = S^e + S^i = \frac{Q_i}{T_o} + S^i \Rightarrow Q_i = T_o \Delta S - T_o S^i \Rightarrow W_i = \Delta U - Q_i = \Delta U - T_o \cdot \Delta S + T_o \cdot S^i.$$

$$W_i - W_r = \Delta U - T_o \cdot \Delta S + T_o \cdot S^i - \Delta U + T_o \cdot \Delta S = T_o \cdot S^i > 0 \Rightarrow W_i = W_r + T_o \cdot S^i.$$

$$\text{D'après 3) : } W_r = m r T_o \ln \frac{P_2}{P_1}, \text{ et d'après 4.a : } W_i = m r T_o \left( \frac{P_2}{P_1} - 1 \right) \Rightarrow \left( \frac{P_2}{P_1} - 1 \right) > \left( \ln \frac{P_2}{P_1} \right)$$

$\Rightarrow W_i > W_r \Rightarrow$  "La transformation réversible est plus efficace que la transformation irréversible".

**4.a)** La transformation étant réversible :  $W_r = \Delta U - Q_r = \Delta U - T_o \cdot \Delta S$ .

**4.b)**  $W_i - W_r = T_o \cdot S^i = 0$  (transformation réversible) donc  $W_r = W_i$ .