Dept.S .M .2émeannée.

 **TD n°4 et 5 De Thermodynamique**

**Exercice n°1**

Montrer que **:** $\frac{∂U}{∂V})\_{T}=T\left(\frac{∂P}{∂T}\right)-P$

**Exercice n°2**

1. Montrer que : $\frac{∂F}{∂T})\_{V}=\frac{F-U}{T}$ (F: énergie libre ; U: énergie interne)
2. En déduire que dans la limite où T tend vers 0 , pour que la capacité calorifique ***CV***  tende vers 0, il suffit que l'entropie S tende vers une valeur finie , non nécessairement nulle et pouvant dépendre du volume .
3. Montrer que cette condition sur l'entropie suffit aussi pour que : ***lim CP =0*** quand T tend vers 0 .

**Exercice n°3**

a)Montrer que les capacités calorifiques à volume constant $C\_{V}=T\frac{∂S}{∂T})\_{V}$ et à pression constante $C\_{P}=T\frac{∂S}{∂T})\_{P}$ sont égales à une dérivée de l'énergie interne pour la première et de l'enthalpie pour la seconde .

b) Montrer qu'elles sont aussi directement liées à une dérivée seconde de l'énergie libre pour ***CV*** et de l'enthalpie libre pour ***CP*** .

**Exercice n°4**

La physique statistique fournit , à partir de l'analyse microscopique d'un fluide monoatomique, son énergie libre F(T , V) :

***F(T , V)* =**$-RT\left\{1+\frac{a}{RTV}+ln\left[KT^{3/2}\left(V-b\right)\right]\right\}$

Pour une mole de fluide monoatomique ; a et b sont des constantes caractéristiques du fluide et $ K=\frac{1}{N\_{A}}\left(\frac{2πmk\_{B}}{h^{2}}\right)^{3/2}$.

1°) Déterminer l'équation d'état du fluide . La reconnaitre et donner la dimension et le sens physique de a et b .

2°) Calculer l'entropie du gaz et les coefficients calorimétriques *Cv et l* .

3°) Le gaz subit une détente de Joule- Gay –Lussac à partir d'un état initial caractérisé par une température Ti  et un volume Vi .

1. Déterminer la température Tf si le volume final est Vf .
2. Calculer le coefficient $\left(\frac{∂T}{∂V}\right)\_{U}$; Quel est son sens physique ? Que constate –t-on?

***Application numérique*** : *b=5.10-5m3.mol-1; a=0.15 J . m3.mol-2;*

Calculer la variation de température si on double le volume pour un volume initial de *1 l* .

**Exercice n°5**

On étudie un ruban de caoutchouc dont les variables d'état sont : la longueur, la tension $→$ à laquelle il est soumis et la température T.

1°) Ecrire l'identité thermodynamique relative à l'énergie interne du ruban. Quelles sont ses variables naturelles ? En déduire une définition appropriée des fonctions énergie libre F et enthalpie libre G du ruban.

On donne l'expression de l'énergie libre du ruban :

$$F\left(T,L\right)=-CT\left[ln\left(\frac{T}{T\_{0}}\right)-1\right]+\frac{b}{2}T\left(L-L\_{0}\right)^{2}-TS\_{0}+U\_{0}$$

Où C, T0, b, L0 ,S0 et U0 sont des constantes positives dont le sens physique apparaitra plus loin .

2°) Déterminer l'équation d'état liant les trois variables d'état du ruban .Quel sens physique peut on attribuer à L0 ?

3°) Calculer l'entropie S(T, L ) du ruban et les coefficients calorimétriques associés aux variables (T, L ) . Proposer une interprétation de la constante C.

4°) Montrer que l'entropie du ruban décroit quand on l'allonge à température constante. Comparer avec la détente isotherme d'un gaz parfait et proposer une interprétation microscopique.

5°) Montrer que la température augmente si on allonge le ruban de manière adiabatique et réversible. Interpréter.

6°) Calculer l'énergie interne U(T,L ) du ruban et montrer que celui-ci suit "la première loi de Joule" .$$

**Exercice n°6**

On considère un condensateur dont tout le volume entre les armatures est rempli par un fluide diélectrique homogène, isotrope et linéaire, de constante diélectrique relative 𝝴r(T, P) . A l'équilibre thermodynamique , le système (condensateur+ fluide )est caractérisé par les variables d'état P, V,T,S ainsi que par la charge q du condensateur et par la différence de potentiel 𝞅 entre les armatures. Ce système peut échanger avec l'extérieur de la chaleur , du travail mécanique par l'intermédiaire des forces de pression et du travail électrique avec le générateur de tension continu (de f. e. m *𝞅****0***)

auquel il est relié . On rappelle l'expression du travail électrique fourni réversiblement par le générateur pour faire varier de dq la charge du condensateur, sous la tension *𝞅* :

*𝟂e = 𝞅* ***dq***

1°) Ecrire l'identité thermodynamique relative à l'énergie interne U du système. Quelles sont les variables naturelles de U ?

Dans toute la suite, on envisage la charge du condensateur par le générateur de tension *𝞅****0***, à température T et pression P fixées. On suppose la transformation réversible . Initialement , le condensateur est non chargé. On rappelle que ***q*** et *𝞅* sont liées par la relation :

$q=C φ $**avec** $C=$ **𝝴r(T, P) C0.**

*C* désigne la capacité du condensateur en présence du liquide , **C0** est sa capacité en

L'absence de liquide.

2°) Calculer le travail ***We*** fourni par le générateur ausystème lors de la charge, en fonction de **𝝴r** , **C0** et *𝞅****0*** . Montrer que :

***We*** = -𝝙$\tilde{G}$ , où $\tilde{G}$ est une fonction caractéristique du système que l'on explicitera et dont les variables naturelles sont T , P $et φ$.

3°) Calculer le coefficient de réponse $\left(\frac{∂V}{∂φ}\right)\_{T,P}$ en fonction de $\left(\frac{∂εr}{∂P}\right)\_{T}$ .Quel est son signe? Commenter.

En déduire la variation de volume 𝝙$V$ du liquide au cours de la charge. Comparer le travail des forces de pression ***Wp*** au travail électrique ***We*** . Conclusion ?

4°) On définit les trois coefficients calorimétriques du système de la manière suivante:

$dS=\frac{C}{T}dT+\frac{k}{T}dP+\frac{λ}{T}dφ$ .

Calculer $ λ$ en fonction de $ \left(\frac{∂εr}{∂P}\right)\_{T}$. En déduire la quantité de chaleur Q échangée avec l'extérieur au cours de la charge (réversible) . Comparer Q et ***We*** . Que peut on dire? l'effet est- il négligeable ? Que se passerait- il si la transformation était assez rapide pour étre considérée comme adiabatique ?

Données : constante diélectrique relative **𝝴r(T, P)** autour du point (T0 =293K ,P0=105Pa ) :

**𝝴r(T, P)**=2.8-1.8. 10-3(T -T0) +2.9.10-9(P -P0);

 f.e.m du générateur : *𝞅****0*** =20V .

**Exercice n°7**

Lors d'une d'une transformation réversible et isotherme, un système reçoit le travail ***Wrev*** . Relier ***Wrev*** à la variation de son énergie libre .

**Exercice n°8**

Un cylindre horizontal muni d'un piston pouvant coulisser sans frottement , contient une mole de diazote à la température T0=400K et sous la pression PO=2bar .

* Quel est le travail mécanique maximum récupérable sur le système si ce dernier est mis en contact avec un environnement à température constante Te=300K et

Pe =1bar (constante ) . On donne : ***CV***= (5/2)R et le diaazote est assimilé à un gaz parfait .

.