THERMODYNAMIQUE – soutien n^o 3 : Rappels de thermodynamique

Benjamin Langlois, Swann Piatecki et Guilhem Semerjian

Mars 2012

1 Gaz parfait

On va voir dans cet exercice ce que la thermodynamique permet de prédire sur le comportement d'un gaz parfait en faisant intervenir le moins possible la description microscopique du gaz.

1. On considère une fonction $f(x, y)$ suffisamment régulière, et l'on écrit sa différentielle comme $\mathrm{d}f = g(x, y)\mathrm{d}x + h(x, y)\mathrm{d}y$. Quelle relation entre g et h peut-on déduire du théorème de Schwarz ?
2. Pour un système thermodynamique décrit par sa température T et son volume V, on définit les coefficients calorimétriques $C_{\mathrm{V}}(T, V)$ (chaleur spécifique à volume constant) et $l(T, V)$ en écrivant la quantité de chaleur reçue par le système lors d'une transformation réversible infinitésimale $(T, V) \to (T + \mathrm{d}T, V + \mathrm{d}V)$ comme $\delta Q = C_{\mathrm{V}}\mathrm{d}T + l\mathrm{d}V$. Expliciter $\mathrm{d}U$ et $\mathrm{d}S$ pour une telle transformation.
3. Ecrire les conséquences du théorème de Schwarz pour ces deux différentielles.
4. En déduire l'expression du coefficient l à partir de l'équation d'état du système (i.e. la relation liant P, V et T).
5. Rappeler l'équation d'état pour un gaz parfait constitué de N particules. En déduire l'expression de l dans ce cas.
6. Montrer finalement que pour un gaz parfait, $\mathrm{d}U = C_{\mathrm{V}}\mathrm{d}T$, où C_{V} est indépendant de V.
7. Que vaut C_{V} pour un gaz parfait monoatomique dans une description classique ? La thermodynamique seule peut-elle prédire ce résultat ? Pour un gaz parfait générique, C_{V} est-il indépendant de la température ?
8. On considère de nouveau un système quelconque, décrit désormais par les variables température T et pression p, et l'on définit d'autres coefficients calorimétriques $C_p(T, p)$ (chaleur spécifique à pression constante) et $k(T, p)$ en écrivant la quantité de chaleur reçue par un système lors d'une transformation réversible infinitésimale $(T, p) \to (T + \mathrm{d}T, p + \mathrm{d}p)$ comme $\delta Q = C_{\mathrm{p}}\mathrm{d}T + k\mathrm{d}p$. Expliciter $\mathrm{d}H$ et $\mathrm{d}S$ pour une telle transformation.
9. Ecrire les conséquences du théorème de Schwarz pour ces deux différentielles.
10. En déduire l'expression du coefficient k à partir de l'équation d'état du système. Montrer que pour un gaz parfait $\mathrm{d}H = C_p\mathrm{d}T$, avec C_p indépendant de p.
11. En écrivant l'égalité des deux expressions de δQ précédentes, démontrer que pour un système quelconque on a
$$C_p - C_V = T \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p .$$
Que devient cette relation pour un gaz parfait ?
12. Calculer la variation d'entropie ΔS entre l'état (T_0, V_0) et (T, V) d'un gaz parfait, en supposant que C_V est constante dans l'intervalle $[T_0, T]$.

2 Relation de Clapeyron

1. On considère une transition du premier ordre entre deux phases 1 et 2 d'un corps pur, qui se produit le long de la ligne de coexistence $P_{\mathrm{eq}}(T)$. Etablir la relation de Clapeyron :

$$\frac{\mathrm{d}P_{\mathrm{eq}}}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{T}\frac{l_{1\to 2}}{v_2 - v_1} \ ,$$

   où $l_{1\to 2}$ est la chaleur latente de la transition de la phase 1 vers la phase 2, et où v_i est le volume molaire de la phase i.

2. On suppose que la transition est entre le liquide et la vapeur, que l'on assimilera à un gaz parfait de volume molaire très grand devant celui du liquide. Donner l'équation différentielle vérifiée par $P_{\mathrm{eq}}(T)$. La résoudre en supposant par ailleurs que la chaleur latente est indépendante de la température.