PHYS-F-201 : exercices
Les principes de la thermodynamique

1. Considérez les formes différentielles suivantes. Lesquelles sont des différentielles totales ?

$$dZ = 2(X+Y)dX + XdY$$

$$dZ = \exp(X)(YdX + dY)$$

$$dZ = \log(Y)XdX + X^2dY\,.$$

2. Considérez les formes différentielles suivantes. Quelle doit être la valeur du paramètre a pour qu'elles soient des différentielles totales ?

$$dZ = (2X + Y^a)dX + XdY$$

$$dZ = Y\exp(aX)(YdX + dY)\,.$$

3. Considérez la forme différentielle suivante : $dF = 4XZdX + 2ZdY + 2(Y+X^2)dZ$. Vérifiez que dF est une différentielle totale. Evaluez $F(X;Y;Z)$ sachant que $F(0;0;0) = 0$. Calculez $F(2;1;1) - F(1;1;1)$ à partir de la forme différentielle dF et à partir de la forme explicite de F.

4. Pour une mole de gaz parfait, la pression P, la température T et le volume V répondent aux relations suivantes (R désignant la constante molaire du gaz parfait) :

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

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}\,.$$

Ecrivez dV et vérifiez que dV est bien une différentielle totale.

5. Considérez les équations d'état suivantes :

$$PV = (N_1 + N_2)RT$$

$$PV^2 = aT^3\sqrt{N_1^2 + N_2^2}$$

$$PV^2 = b(N_1^2 + N_2^2)T^3\,,$$

a, b et R étant des constantes. Lesquelles sont compatibles avec les propriétés d'intensivité ou d'extensivité de la pression P, du volume V et des nombres de moles N_1 et N_2 dans un mélange de deux espèces ?

6. Un chercheur prétend avoir établi la relation suivante entre l'énergie interne U, la température T et le volume V d'un matériau.

$$dU = aV^2T^{3/2}dT + bVT^2dV\,,$$

où a et b sont des constantes indépendantes des conditions de l'expérience. Donnez <u>deux</u> raisons pour douter de la valeur thermodynamique de cette loi.

7. Un gaz obéit à l'équation d'état $P(V - Nb) = NRT$ où b est une constante. Quel travail reçoit ce gaz lorsqu'on lui fait subir une transformation isotherme réversible depuis le volume V_1 jusqu'au volume V_2. Comparez au cas du gaz parfait.

8. Supposez que vous connaissiez l'entropie S_0 d'un gaz parfait mono-atomique à une température T_0 donnée, pour un volume V_0 donné et un nombre de molécules N_0 donné.
   (a) Déterminez son entropie à une température et un volume quelconques.
   (b) En utilisant l'extensivité de l'entropie, donnez cette formule pour un nombre N quelconque de molécules.
   (c) En supposant que vous connaissiez le potentiel chimique $\mu(P_0, T_0)$ pour une pression P_0 et une température T_0 données, calculez le potentiel chimique pour une température et une pression quelconques.
   (d) Quel est le lien entre S_0 et $\mu(P_0, T_0)$ pour que l'équation d'Euler $U = TS - PV + \mu N$ soit satisfaite ?
   (e) Ecrivez l'entropie en termes de U, V et N et vérifiez que sa différentielle s'écrit bien comme $T\,dS = dU + P\,dV - \mu\,dN$.

Question posée à l'examen de janvier 2014

Une enceinte est constituée de deux compartiments de même volume V et séparés par une paroi amovible. Les parois de l'enceinte sont rigides et parfaitement calorifugées. Les deux compartiments contiennent initialement deux gaz différents, mais avec un même nombre N de molécules et à la même température T. Les gaz seront supposés parfaits. On retire la paroi séparant les deux compartiments. Au bout d'un certain temps, le système atteint un nouvel état d'équilibre thermodynamique.

(a) Précisez la nature réversible ou irréversible de la transformation en justifiant votre réponse.

(b) Calculez la température finale du mélange gazeux.

(c) Montrez que la variation d'entropie est donnée par $\Delta S = 2Nk_\mathrm{B} \log 2$, k_B étant la constante de Boltzmann.

(d) Expliquez pourquoi l'expression précédente n'est pas valable si les gaz sont identiques. Que vaut dans ce cas ΔS ?