

TD Série N°1

Pr ABDALLAOUI A.

Exercice N°1 - Calcul de la pression en fonction de l'altitude

La pression P à une altitude z peut être calculée à partir d'une pression P_0 à l'altitude z_0 par l'intermédiaire de l'équation barométrique :

$$P = P_0 e^{-\frac{Mg}{RT}(z-z_0)}$$

avec M : masse molaire de l'air g : champ gravitationnel
 T : température R : constante des gaz parfaits

- 1) en calculant $dP = P_{z+dz} - P_z$, démontrer l'équation barométrique ci-dessus.
- 2) Comment varie P lorsque z augmente, conclure.
- 3) Quelle est la pression au sommet du Mont Everest (8848m), en supposant la température de la planète constante et égale à 0°C ?
- 4) En supposant que l'air se détend en fonction de l'altitude z de façon adiabatique, montrer alors que $T(z) = T_0 - Kz$, avec $K = \left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)\left(\frac{Mg}{R}\right)$

$$P_0 = 1 \text{ atm}; g = 9,81 \text{ m/s}^2; M = 28,8 \text{ g/mol}; R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

Exercice N°2 – Equations d'état et relations fondamentales

Les variables d'état P , V et T sont reliées par une équation de type $f(P,V,T)=0$ appelée équation d'état. On peut aussi écrire l'équation d'état, par exemple sous la forme $P=Z(V,T)$ où la variable d'état P apparaît alors comme une fonction des variables indépendantes V et T .

A) En considérant une fonction d'état $F(\mathbf{x},\mathbf{y})$ et dont la différentielle totale exacte est:
 $dF = A dx + B dy$

Montrer la relation de Cauchy : $\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y$

B) Soient les différentielles totales :

$$dU = C_v dT + (l - P)dV \quad \text{et} \quad dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{l}{T} dV$$

où C_v et l sont les coefficients calorimétriques qui dépendent des valeurs des variables d'état.

1) Montrer que : $l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ et $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$.

2) On s'intéresse à l'équation d'état $(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) - nRT = 0$ où n, R, a et b sont des constantes.

a) Calculer l

b) Montrer que C_v ne dépend pas de V,

c) Calculer les fonctions d'état U et S en supposant que C_v ne dépend pas de T.

3) Dédire les fonctions d'état U et S (C_v ne dépend pas de T), pour l'équation d'état :

a) $PV - nRT = 0$

b) $P(V - nb) - nRT = 0$

Exercice N°3 : Coefficients thermoélastiques et détente isenthalpique d'un gaz réel

Les variables d'état d'un système telles que P, T et V sont liées par des équations d'état du type : $f(P, V, T) = 0$

1) Etablir la relation :
$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1$$

2) Les coefficients thermoélastiques d'un gaz sont définis par les relations suivantes :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

Où α est le coefficient de dilatation isobare

β Coefficient de compressibilité isochore

χ Coefficient de compressibilité isotherme

Montrer que $\alpha = \beta \chi P$

3) On considère un gaz pouvant être décrit par l'équation d'état :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)V = RT \text{ où } a \text{ et } R \text{ sont des constantes.}$$

a. Calculer les dérivées partielles : $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$, $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$

b. Calculer alors le produit des 2 premières dérivées partielles, et comparer avec la troisième.

c. On prenant $l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ et les différentielles totales de la chaleur :

$$\delta Q = C_v dT + l dV$$

$$\delta Q = C_p dT + h dP$$

Montrer que $h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ et $C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

d. Calculer les coefficients calorimétriques h , ainsi que la différence $(C_P - C_V)$, pour un gaz qui suit l'équation $\left(P + \frac{a}{V^2} \right) V = RT$.

e. Montrer que ce fluide ne suit pas la première loi de Joule.

f. Le gaz subit une détente à enthalpie constante. En utilisant la relation :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{VT}{C_P} \left(\alpha - \frac{1}{T} \right) \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Montrer que si $a \ll PV^2$, la température au cours d'une détente isenthalpique diminue.

Exercice N°4 – Transformation isentropique et loi de Laplace

1) Montrer que lors d'une transformation réversible l'entropie d'un gaz parfait est :

a) $S(V, T) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S(V_0, T_0)$

b) $S(P, T) = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + S(P_0, T_0)$

c) $S(P, V) = C_V \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + C_P \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S(P_0, V_0)$

2) Montrer que lors d'une **transformation isentropique** (l'entropie S reste constante) entre deux état $(P_1 ; V_1, T_1)$ et (P_2, V_2, T_2) , le gaz parfait suit la **loi de Laplace** :

$$\boxed{PV^\gamma = cte} \quad \boxed{TV^{\gamma-1} = c^{te}} \quad \boxed{P^{1-\gamma} (T)^\gamma = c^{te}} \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

3) En repartant des expressions usuelles de la quantité de chaleur échangée au cours d'une transformation quelconque, $\delta Q = C_V dT + PdV$ ou bien $\delta Q = C_P dT + h dP$ écrire une troisième expression sous la forme $\delta Q = \lambda dV + \mu dP$ et aboutir à l'expression suivante de l'entropie : $dS = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \frac{C_P}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV$

4) A partir de cette expression, montrer que pour le gaz parfait, on retrouve alors l'expression usuelle de l'adiabatique $PV^\gamma = C^{te}$

5) Factoriser l'expression obtenue à la question 3 pour aboutir à la relation :

$$TdS = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left[dP - \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV \right]$$

6) En déduire l'expression suivante : $\frac{C_P}{C_V} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$ pour une transformation adiabatique.

Exercice N°5 – Changement de phase et entropie

On mélange, dans un calorimètre adiabatique, 90 g d'eau à 50 °C et 36 g de glace à -10 °C.
Calculer :

- a) La température finale du système (détaillez les différentes étapes) ;
- b) La variation d'entropie du système.
- c) Pourquoi la variation d'entropie n'est-elle pas nulle ?

Données :

- Enthalpie standard de fusion de l'eau à 0 °C : $\Delta H_{fus}^\circ = 6,01 \text{ kJ.mol}^{-1}$;
- $C_P (\text{H}_2\text{O liquide}) = 75,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
- $C_P (\text{H}_2\text{O solide}) = 37,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
- Masse molaire de l'eau : 18 g.mol^{-1} .