

## 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  $0^\circ\text{C}$  ?
- 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  $\alpha$  est le coefficient de dilatation isobare

$\beta$  Coefficient de compressibilité isochore

$\chi$  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 partant 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 :  $18 \text{ g.mol}^{-1}$ .