

Solution TD Série N°1

Pr Abdallaoui A.

Exercice N°1

1) D'une manière générale et par définition une pression :
$$P = \frac{\text{Force}}{\text{Surface}} = \frac{f}{S} = \frac{m \cdot g}{S}$$

Donc pour une altitude $z + dz$
$$P_{z+dz} = \frac{m_{(z+dz \rightarrow +\infty)} \cdot g}{S}$$

Et pour une altitude z
$$P_z = \frac{m_{(z \rightarrow +\infty)} \cdot g}{S}$$

$$\Rightarrow P_{z+dz} - P_z = -\frac{m_{(z \rightarrow z+dz)} \cdot g}{S}$$

Or on sait que la masse volumique $\rho = \frac{\text{masse}}{\text{volume}} = \frac{m}{V} = \frac{m}{S \cdot h}$

Avec h hauteur : altitude = dz

$$\Rightarrow \rho_z = \frac{m_{(z \rightarrow z+dz)}}{S dz} \quad \text{et} \quad m_{(z \rightarrow z+dz)} = \rho_z \cdot S \cdot dz$$

Donc
$$P_{z+dz} - P_z = -\frac{\rho_z \cdot S \cdot dz \cdot g}{S} = -\rho_z \cdot g \cdot dz$$

D'où
$$dP = -\rho_z \cdot g \cdot dz$$

Or PV = nRT et $n = \frac{m}{M} = \frac{\rho \cdot V}{M} \Rightarrow P = \frac{RT\rho}{M} \Rightarrow \rho = \frac{MP}{RT} \Rightarrow \rho_z = \frac{MP_z}{RT}$

Donc
$$dP = -\frac{M \cdot g}{RT} P_z dz \Rightarrow \frac{dP}{P_z} = -\frac{M \cdot g}{RT} dz \Rightarrow \text{Log}P = -\frac{M \cdot g}{RT} z + C^{te}$$

A l'altitude $z = z_0$ on a $P = P_0$
$$\text{Log}P_0 = -\frac{M \cdot g}{RT} z_0 + C^{te} \Rightarrow C^{te} = \text{Log}P_0 + \frac{M \cdot g}{RT} z_0$$

$$\Rightarrow \text{Log} \frac{P}{P_0} = -\frac{M \cdot g}{RT} (z - z_0) \Rightarrow \boxed{P = P_0 e^{-\frac{Mg}{RT}(z-z_0)}}$$

2) $\text{Log}P = -\frac{M \cdot g}{RT} z + C^{te}$ d'après cette formule, démontrée plus haut on peut dire que lorsque

$$z \uparrow \Rightarrow \text{Log}P \downarrow \quad \text{et} \quad P \downarrow$$

Donc lorsqu'on monte à des hauteurs plus importantes la pression diminue.

$$3) T = 273K ; \quad z = 8848 \text{ m} ;$$

$$M = 28,8 \text{ g/mol} ; P_0 = 1 \text{ atm} ; z_0 = 0 ; g = 9,81 \text{ m/s}^2$$

$$P = 1 \times e^{-\frac{28,8 \cdot 10^{-3} \times 9,81}{8,31 \times 273} (8848 - 0)} \Rightarrow \boxed{P = 0,34 \text{ atm}}$$

4) Si le gaz au cours de la détente suit la loi de l'adiabatique réversible.

$$PV^\gamma = C^{te} \text{ avec } PV = RT \Rightarrow V = \frac{RT}{P}$$

$$P \frac{T^\gamma}{P^\gamma} = T^\gamma P^{1-\gamma} = C^{te'} \Rightarrow TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = C^{te''}$$

$$\Rightarrow d(\text{Log}T) = -\frac{1-\gamma}{\gamma} d(\text{Log}P) \Rightarrow \frac{dT}{T} = \left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right) \frac{dP}{P}$$

$$\text{Or d'après la question 1} \quad \frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT} dz \Rightarrow \frac{dT}{T} = -\left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right) \frac{Mg}{RT} dz$$

$$\Rightarrow dT = -\left[\left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right) \frac{Mg}{R}\right] dz \quad T = T_0 - \left[\left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right) \frac{Mg}{R}\right] z$$

$$\text{Si on pose } K = \left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right) \frac{Mg}{R} \quad \text{on aura} \quad \boxed{T = T_0 - Kz}$$

Exercice N°2

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

$$dF = A dx + B dy \quad \text{et} \quad dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y\right)_x = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x\right)_y = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y$$

$$\text{D'où} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y \quad (\text{relation de Cauchy})$$

B)

1) En appliquant la relation de Cauchy à :

$$* dU = C_v dT + (l - P) dV \Rightarrow \left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial(l - P)}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (1)$$

$$* dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{l}{T} dV \Rightarrow \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{C_v}{T}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{l}{T}\right)_V$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_V - \frac{l}{T^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_V - \frac{l}{T} \quad (2)$$

(1) et (2) donne :
$$l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (3)$$

En reportant (3) dans (1) ou dans (2) on aura :
$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V$$

2)

a) $(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) - nRT = 0 \quad P = \frac{nRT}{(V - nb)} - \frac{n^2 a}{V^2}$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V - nb} \Rightarrow l = \frac{nRT}{V - nb} = P + \frac{n^2 a}{V^2}$$

b) $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 0 \Rightarrow C_V$ est indépendante du volume V

c) $dU = C_V dT + (l - P)dV = C_V dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV$ et

$$U = C_V T - \frac{n^2 a}{V} + U_0 \quad (4)$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{l}{T} dV = \frac{C_V}{T} dT + nR \frac{dV}{(V - nb)}$$

$$S = C_V \ln T + nR \ln(V - nb) + S_0 \quad (5)$$

3) a) Pour $PV - nRT = 0$ nous avons $a=0$ et $b=0$

(4) devient
$$U = C_V T + U_0$$

Et (5) devient
$$S = C_V \ln T + nR \ln V + S_0$$

b) Pour $P(V - nb) - nRT = 0$ nous avons que $a=0$

Donc (4) devient
$$U = C_V T + U_0$$

Et (5) Reste la même
$$S = C_V \ln T + nR \ln(V - nb) + S_0$$

Exercice N°3 :

1) $f(P, V, T) = 0 \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -1 \quad ?$

$f(P, V, T) = 0$ donc il existe deux autres fonctions g et h

$$P = g(V, T) \quad \Longrightarrow \quad dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT \quad (1)$$

$$T = h(P, V) \quad \Longrightarrow \quad dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP \quad (2)$$

La relation (2) dans (1) $dP = \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \right] dV + \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V}_{=1} dP$

$$\Longrightarrow \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \right] = 0 \quad \Longrightarrow \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (3)$$

Donc $\boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -1}$ (4)

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

$\beta\chi = -\frac{1}{PV} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ or d'après (4) on a :

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

$\Longrightarrow \beta\chi P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha$ d'où $\boxed{\alpha = \beta\chi P}$

3) $\left(P + \frac{a}{V^2} \right) V = RT$

a. $P = \frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2}$ et $T = \frac{1}{R} \left[PV + \frac{a}{V} \right]$

$\boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V}}$ et $\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{1}{R} \left(P - \frac{a}{V^2} \right)}$ et $\boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{V^2} + \frac{2a}{V^3}}$

b. $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{R}{V} \frac{1}{R} \left(P - \frac{a}{V^2} \right) = \frac{1}{V} \left(P - \frac{a}{V^2} \right) = \frac{1}{V} \left(\frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2} - \frac{a}{V^2} \right)$

$\boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = +\frac{RT}{V^2} - \frac{2a}{V^3}}$

Donc $\boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}$ en accord avec la relation (3)

c. En mettant $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$ dans $\delta Q = C_V dT + l dV$

$$\implies \delta Q = C_V dT + l \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \right] \implies$$

$$\delta Q = \left[C_V + l \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dT + l \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad \text{Par analogie avec } \delta Q = C_P dT + h dP$$

$$\text{on trouve : } C_P = C_V + l \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{et} \quad h = l \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$\text{Or } l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\implies C_P = C_V + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{et} \quad h = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$\implies \boxed{C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \quad \text{et} \quad h = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$\text{D'après (4) on a } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{Donc } \boxed{h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$$

d. $P = \frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2}$ donc $l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V} = P + \frac{a}{V^2}$

$$\implies \boxed{l = P + \frac{a}{V^2}} \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{1}{R} \left(P - \frac{a}{V^2}\right) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{\left(P - \frac{a}{V^2}\right)}$$

$$h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{RT}{P - \frac{a}{V^2}} = -V \frac{\left(P + \frac{a}{V^2}\right)}{\left(P - \frac{a}{V^2}\right)} \quad \boxed{h = -V \frac{\left(P + \frac{a}{V^2}\right)}{\left(P - \frac{a}{V^2}\right)}}$$

$$C_P - C_V = T \cdot \frac{R}{V} \cdot \frac{R}{P - \frac{a}{V^2}} = R \frac{\left(P + \frac{a}{V^2}\right)}{\left(P - \frac{a}{V^2}\right)} \quad \boxed{C_P - C_V = R \frac{\left(P + \frac{a}{V^2}\right)}{\left(P - \frac{a}{V^2}\right)}}$$

Remarque : Pour un gaz parfait $a=0$ donc $C_P - C_V = R$

e. $dU = \delta Q + \delta W = C_V dT + (l - P) dV$ pour un gaz réel.

$$\text{Or d'après (5) } l - P = \frac{a}{V^2}$$

$$dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV \quad \Delta U_1^2 = U_2 - U_1 = C_V (T_2 - T_1) + \int_1^2 \frac{a}{V^2} dV$$

$$\Delta U_1^2 = C_V (T_2 - T_1) + a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

ΔU_1^2 dépend de T et de V, un tel gaz ne suit donc pas la 1^{ère} loi de Joule.

Rq: Un gaz suit la première loi de Joule lorsque son énergie interne ne dépend que de la température.

$$f. \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \right]^{-1} = \frac{1}{V} \cdot \left[\frac{1}{R} \left(P - \frac{a}{V^2} \right) \right]^{-1} = \frac{R}{V} \cdot \frac{1}{P - \frac{a}{V^2}}$$

$$\alpha T = \frac{RT}{V} \cdot \frac{1}{P - \frac{a}{V^2}} = \frac{RT}{PV} \cdot \frac{1}{\left(1 - \frac{a}{PV^2} \right)}$$

$$\text{Or} \quad \frac{RT}{PV} = 1 + \frac{a}{PV^2} \quad \Longrightarrow \quad \alpha \cdot T = \frac{\left(1 + \frac{a}{PV^2} \right)}{\left(1 - \frac{a}{PV^2} \right)}$$

Si $a \ll PV^2$ Donc $\frac{a}{PV^2}$ est positif et tend vers 0

$$\Longrightarrow \quad \left(1 + \frac{a}{PV^2} \right) > 0 \quad \text{et} \quad \left(1 - \frac{a}{PV^2} \right) > 0$$

Et $\left(1 + \frac{a}{PV^2} \right) > \left(1 - \frac{a}{PV^2} \right)$ donc $\alpha \cdot T > 1$

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

V et C_P sont positifs ainsi que $(\alpha \cdot T - 1)a$ Donc $\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H > 0$

C-à-d lorsque H est C^{te}, T et P varient dans le même sens.

Donc pour une détente (Diminution de P) la température diminue.

Exercice N°4

1)a) Calcul de S(T,V)

Identité thermodynamique :

$$dS = \frac{\partial Q}{T} = \frac{dU - \partial W}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} \quad (1)$$

$$1^{\text{ère}} \text{ loi du Joule : } dU = C_V dT = n \bar{C}_V dT$$

$$\text{Equation du gaz parfait : } PV = nRT \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$$

$$\text{Donc : } dS = \frac{n \bar{C}_V dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$\text{Or } \bar{C}_P - \bar{C}_V = R \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{\bar{C}_P}{\bar{C}_V} \quad \text{on trouve facilement que} \quad \bar{C}_V = \frac{R}{\gamma - 1}$$

On suppose que γ indépendant de T donc :

$$dS = nR \left(\frac{dT}{(\gamma-1)T} + \frac{dV}{V} \right) \implies \boxed{S(V, T) = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + S(V_0, T_0)} \quad (2)$$

b) Calcul de S(T,P)

$$H = U + PV \quad \text{donc} \quad dU = dH - PdV - VdP \quad \text{et d'après (1) on trouve :}$$

$$2^{\text{ème}} \text{ identité thermodynamique : } dS = \frac{dH}{T} - \frac{VdP}{T}$$

$$2^{\text{ème}} \text{ loi du Joule : } dH = C_p dT = n \bar{C}_p dT$$

$$\text{éq. du gaz parfait : } PV = nRT \implies \frac{V}{T} = \frac{nR}{P}$$

$$\text{Donc : } dS = \frac{n \bar{C}_p dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \quad \text{avec} \quad \bar{C}_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

$$dS = nR \left(\frac{\gamma}{(\gamma-1)} \cdot \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right) \quad (4) \implies$$

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

(5)

Autre méthode :

$$PV = nRT \implies V = \frac{nRT}{P} \quad \text{et} \quad V_0 = \frac{nRT_0}{P_0} \implies \frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0} \times \frac{P_0}{P} \quad (3)$$

En remplaçant (3) dans (2) on obtient facilement (5)

c) Calcul de S(P,V)

$$PV = nRT \implies \ln(P) + \ln(V) = \ln(nR) + \ln(T) \implies$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \quad (6)$$

$$\text{En remplaçant (6) dans (4) on obtient facilement : } dS = nR \left(\frac{\gamma dP}{(\gamma-1)P} + \frac{\gamma dV}{(\gamma-1)V} - \frac{dP}{P} \right)$$

$$dS = \frac{nR}{(\gamma-1)} \left(\frac{dP}{P} + \frac{\gamma dV}{V} \right)_{\text{et}} \quad S(P, V) = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + S(P_0, V_0)$$

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

(7)

2) Isentropique $\Rightarrow S = \text{cte} \quad \Rightarrow \quad S_1 = S_2$

$S(P_1, V_1) = S(P_2, V_2)$ et d'après (7) on trouve :

$$C_V \ln(P_1) + C_P \ln(V_1) = C_V \ln(P_2) + C_P \ln(V_2)$$

On divisant les deux termes par C_V $\ln(P_1) + \gamma \ln(V_1) = \ln(P_2) + \gamma \ln(V_2)$

$$\ln(P_1) + \ln(V_1^\gamma) = \ln(P_2) + \ln(V_2^\gamma)$$

Donc $\ln(P_1 V_1^\gamma) = \ln(P_2 V_2^\gamma)$

d'où

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = C^{\text{te}}$$

(8)

$$P_i V_i = nRT_i \quad \text{et} \quad P_i V_i^\gamma = P_i V_i V_i^{\gamma-1} = nRT_i V_i^{\gamma-1}$$

$$nRT_1 V_1^{\gamma-1} = nRT_2 V_2^{\gamma-1} \quad \Rightarrow$$

et d'après (8) :

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad \Rightarrow \quad TV^{\gamma-1} = C^{\text{te}}$$

$$P_i V_i = nRT_i \quad \Rightarrow \quad V_i = \frac{nRT_i}{P_i} \quad \text{et} \quad P_i (V_i)^\gamma = P_i \left(\frac{nRT_i}{P_i} \right)^\gamma$$

$$P_1 (V_1)^\gamma = P_2 (V_2)^\gamma \quad \Rightarrow \quad P_1 \left(\frac{nRT_1}{P_1} \right)^\gamma = P_2 \left(\frac{nRT_2}{P_2} \right)^\gamma$$

$$\Rightarrow \quad P_1^{1-\gamma} (T_1)^\gamma = P_2^{1-\gamma} (T_2)^\gamma \quad \Rightarrow \quad P^{1-\gamma} (T)^\gamma = C^{\text{te}}$$

Autre méthode

$$dU = \delta W + \delta Q$$

$$\delta W = -PdV$$

et

Processus adiabatique \Rightarrow sans échange de chaleur $\Rightarrow \delta Q = 0$ d'où $\delta U = -PdV$

$$H = U + PV \quad \text{et} \quad dH = -PdV + PdV + VdP \quad \text{et} \quad dH = VdP$$

$$\text{Pour un gaz parfait : } dU = C_V dT \quad \text{et} \quad dH = C_P dT$$

Où C_V est la **capacité thermique à volume** constant en J/K

C_P est la **capacité thermique à pression** constante en J/K

$$C_P dT = VdP$$

Nous pouvons ainsi déduire 2 relations :

et

$$C_V dT = -PdV$$

$$\frac{C_P}{C_V} = -\frac{V}{dV} \frac{dP}{P}$$

Et en divisant l'une par l'autre :

et

$$\frac{C_P}{C_V} \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

$$\text{En posant} \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} \quad \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

Gaz parfait, C_P et C_V sont des indépendants de P et V, donc $\gamma = C^{te}$

On obtient alors: $\gamma \ln(V) + \ln(P) = C^{te}$

$$\text{Donc: } \boxed{PV^\gamma = P_0 V_0^\gamma = C^{te}}$$

$$\text{Si on utilise } V_i = \frac{nRT_i}{P_i}$$

On obtient

$$\boxed{P_1^{1-\gamma} (T_1)^\gamma = P_0^{1-\gamma} (T_0)^\gamma = C^{te}}$$

Elle peut aussi être formulée :

$$\gamma \ln \frac{T}{T_0} = (1-\gamma) \ln \left(\frac{P_0}{P} \right)$$

$$3) \quad \delta Q = C_V dT + \lambda dV \quad (1) \qquad \delta Q = C_P dT + \mu dP \quad (2)$$

$$\delta Q = \lambda dV + \mu dP \quad (3) \qquad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (4)$$

$$(4) \text{ dans } (3) \text{ donne } \delta Q = \lambda \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \right] + \mu dP$$

$$\delta Q = \lambda \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left[\mu + \lambda \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] dP \quad (5)$$

$$\text{Et} \quad dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \quad \text{\textit{à mettre dans (5)}}$$

$$\delta Q = \lambda \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left[\mu + \lambda \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \right]$$

$$\delta Q = \left[\lambda \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \mu \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \lambda \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right] dT + \left[\mu \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \lambda \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \right] dV$$

$$\text{Or} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 1 \text{ et } \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ Voir Exercice N°3 équation (4)}$$

$$\text{Donc} \quad \delta Q = \mu \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left[\lambda + \mu \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \right] dV \quad (6)$$

$$\text{Par identification entre (1) et (6)} \quad C_V = \mu \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \mu = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

$$\text{Par identification entre (2) et (5)} \quad C_P = \lambda \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \lambda = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$$

$$\text{Donc} \delta Q = \lambda dV + \mu dP = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV$$

$$\text{On sait que} \quad dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$\text{Donc} \quad \boxed{dS = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \frac{C_P}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV} \quad (6)$$

$$4) \quad \text{Adiabatique} \implies dS = 0$$

$$(6) \implies \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP = - \frac{C_P}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \implies \gamma = \frac{C_P}{C_V} = - \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{dV}$$

$$\text{Or} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$\implies \frac{C_P}{C_V} = \gamma = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dV} \implies \gamma dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

$$\text{Gaz parfait : } V = \frac{RT}{P} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = - \frac{RT}{P^2}$$

$$\gamma dV = - \frac{RT}{P^2} dP = - \frac{V}{P} dP$$

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \quad \Rightarrow \quad \gamma \int \frac{dV}{V} + \int \frac{dP}{P} = C^{te} \quad \Rightarrow \quad \gamma \text{Log}(V) + \text{Log}(P) = C^{te}$$

$$\Rightarrow \quad \text{Log}(PV^\gamma) = C^{te} \quad \Rightarrow \quad \boxed{PV^\gamma = C^{te}}$$

5) On sait que $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$ (Voir Exercice N°3 équation (4))

$$(6) \quad \Rightarrow \quad dS = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP - \frac{C_P}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dV$$

$$\Rightarrow \quad dS = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left[dP - \frac{C_P}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \right]$$

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

6) Adiabatique $\Rightarrow S=C^{te} \Rightarrow TdS=0$

$$TdS = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left[dP - \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \right] = 0 \quad \Rightarrow \quad dP - \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV = 0$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\frac{C_P}{C_V} = \gamma = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S}$$

Exercice N°5

- a) **Remarque** : calorimètre adiabatique = échange avec de la chaleur = 0
Hypothèse de départ : toute la glace est fondue et la température finale est supérieure à 0°C

➤ **Bilan des différentes étapes de transformation et de réchauffement pour le liquide.**

- ✓ Echange thermique de l'eau qui se refroidit : Q_1

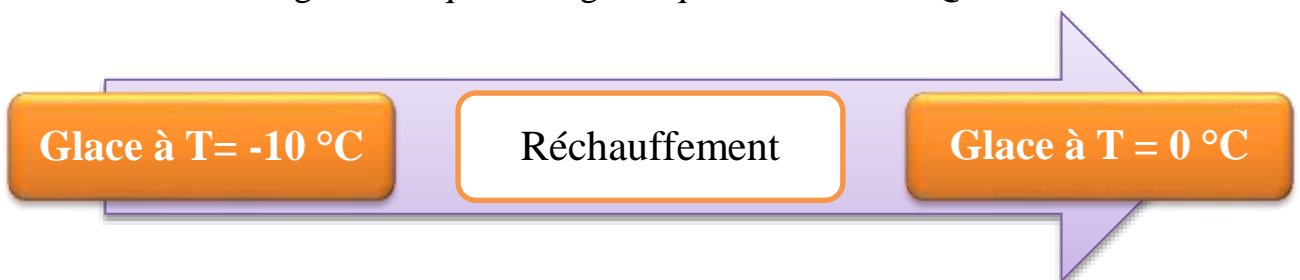


$$Q_1 = n_L C_{PL} (T_f - T_L) = \frac{m_L}{M_{eau}} C_{PL} (T_f - T_L) = \frac{90}{18} 75,5 (T_f - 323)$$

$$Q_1 = 377,5 \times T_f - 121932,5$$

➤ **Bilan des différentes étapes de transformation et de réchauffement pour la glace.**

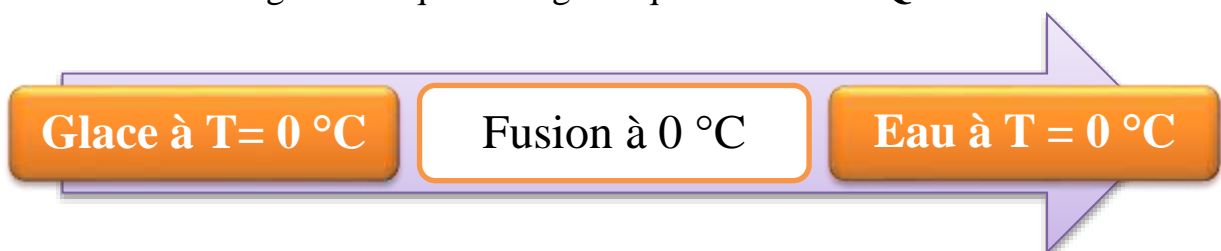
- ✓ Echange thermique de la glace qui se réchauffe : Q_2



$$Q_2 = n_S C_{PS} (273 - T_S) = \frac{m_S}{M_{eau}} C_{PS} (273 - T_S)$$

$$Q_2 = \frac{36}{18} \times 37,8 \times (273 - 263) = 756J$$

- ✓ Echange thermique de la glace qui fond à 0°C : Q_3



$$Q_3 = n_S \Delta H_{fus} = \frac{m_S}{M_{eau}} \Delta H_{fus} = \frac{36}{18} \times 6,01 \times 10^3$$

$$Q_3 = 12020 \text{ J}$$

✓ Echange thermique de l'eau de fonte qui se réchauffe : Q_4



$$Q_4 = n_S C_{PL} (T_f - 273) = \frac{m_S}{M_{eau}} C_{PL} (T_f - 273)$$

$$Q_4 = \frac{36}{18} \times 75,5 (T_f - 273) = 151 \times T_f - 41223$$

Faire la somme des chaleurs, égaliser à zéro:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 0$$

$$377,5 \times T_f - 121932,5 + 756 + 12020 + 151 \times T_f - 41223 = 0$$

$$T_f = 284,54 \text{ K} = 11,54^\circ \text{C}$$

$T_f = 11,54^\circ \text{C}$ en accord avec l'hypothèse,

Toute la glace fond et la température finale du mélange eau glace est supérieure à 0°C

b) Variation d'entropie :

Les phases sont condensées. $dS = \frac{nC_P}{T} dT$ et $\Delta S = \frac{m}{M} C_P \ln \frac{T_f}{T_i}$

➤ **L'eau se refroidit de 323 K à 284,5 K**

$$\Delta S_1 = \frac{90}{18} 75,5 \ln \frac{284,5}{323} = -47,5 \text{ JK}^{-1}$$

➤ **La glace se réchauffe de 263K à 273 K**

$$\Delta S_2 = \frac{36}{18} \times 37,8 \times \ln \frac{273}{263} = 2,82 \text{ JK}^{-1}$$

➤ **Toute la glace fond à 273 K :**

$$\Delta S_3 = \frac{m_S}{M_{eau}} \times \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} = \frac{36}{18} \times \frac{6010}{273} = 44,03 \text{ JK}^{-1}$$

➤ **La glace fondue se réchauffe de 273 à 284,5 K**

$$\Delta S_4 = \frac{36}{18} 75,5 \text{Ln} \frac{284,5}{273} = 6,4 \text{JK}^{-1}$$

Faire la somme : $\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = 5,7 \text{JK}^{-1}$

c) Variation de l'entropie positive non nulle, il s'agit d'un phénomène irréversible.