

Exercices résolus de thermodynamique

Table des matières

RAPPELS ET COMPLEMENTS MATHEMATIQUES	
• Notions sur le calcul différentiel	8
- Enoncés des exercices	13
- Solutions	16
THERMODYNAMIQUE	
I. Equation d'état d'équilibre d'un système	
- Enoncés des exercices	26
- Solutions	29
II. Thermométrie - Calorimétrie	
- Enoncés des exercices	39
- Solutions	42
III. Premier principe	
- Enoncés des exercices	48
- Solutions	55
IV. Second principe	
- Enoncés des exercices	82
- Solutions	91

NOTIONS SUR LE CALCUL DIFFERENTIEL

1) Fonctions de plusieurs variables

Une fonction de plusieurs variables $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ est une fonction de $\mathbb{R} \times \mathbb{R} \times \dots \times \mathbb{R} = \mathbb{R}^n$ sur \mathbb{R} qui à $(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ fait correspondre la fonction $f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$.

a) Dérivée partielle d'une fonction de plusieurs variables

Pour simplifier, on prend le cas de trois variables x_1, x_2 et x_3 la généralisation pour n variables ne pose aucune difficulté.

La dérivée partielle d'une fonction $f(x_1, x_2, x_3)$ par rapport à x_1 est la dérivée de f par rapport à x_1 en supposant x_2 et x_3 constants : noté

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2, x_3} = f'_{x_1} \quad (1)$$

De même, on peut définir les dérivées partielles de f par rapport à x_2 ou x_3

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)_{x_1, x_3} = f'_{x_2}; \quad \left(\frac{\partial f}{\partial x_3}\right)_{x_1, x_2} = f'_{x_3} \quad (2)$$

b) Dérivée d'une fonction composée de plusieurs variables :

La dérivée d'une fonction composée $F(t) = f(u(t), v(t), w(t))$ est :

$$F'(t) = \frac{dF(t)}{dt} = \frac{\partial f}{\partial u} \frac{du}{dt} + \frac{\partial f}{\partial v} \frac{dv}{dt} + \frac{\partial f}{\partial w} \frac{dw}{dt} \quad (3)$$

Où $u(t), v(t)$ et $w(t)$ sont trois fonctions réelles de variable t et dérivables.

2) Différentielle d'une fonction

La différentielle de $f(x_1, x_2, x_3)$ est définie par :

$$df = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2 + \frac{\partial f}{\partial x_3} dx_3 \quad (4)$$

La différentielle de f est la partie principale de l'accroissement pris par f quand on donne à x_1, x_2 , et x_3 des accroissements de dx_1, dx_2 , et dx_3 infiniment petits.

3) Différentielle totale exacte (d. t. e)

La différentielle df de la relation (4) est totale exacte si et seulement si :

$$\frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right) = \frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right) \Rightarrow \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{\partial f}{\partial x_3}\right) = \frac{\partial}{\partial x_3} \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right) \Rightarrow \frac{\partial^2 f}{\partial x_3 \partial x_2} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_3} \quad (5)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_3} \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right) = \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{\partial f}{\partial x_3}\right) \Rightarrow \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_3} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_3 \partial x_1}$$

Remarque : Si la fonction f ne dépend que de deux variables x_1 et x_2 par exemple, alors les conditions (5) se réduisent à une seule à savoir :

$$\frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right) = \frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right) \quad \text{ou} \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1}$$

4) Formules relatives au calcul des différentielles :

Soient f et g deux fonctions de plusieurs variables, on peut démontrer que :

$$a) d(f \pm g) = df \pm dg$$

$$b) d(\alpha f) = \alpha df \quad \alpha \in \mathbb{C} \quad (6)$$

$$c) d(f \cdot g) = g df + f dg$$

$$d) d\left(\frac{f}{g}\right) = \frac{1}{g^2} (g df - fdg) \text{ avec } g \neq 0$$

5) Intégration d'une différentielle totale exacte d'une fonction à deux variables :

Soit $f(x, y)$ une fonction de deux variables x et y , sa différentielle, d'après ④ s'écrit :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

On pose

$$A(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y ; B(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$$

Donc df peut s'écrire :

$$df = A(x, y) dx + B(x, y) dy \quad \text{⑦}$$

Si df est une différentielle totale exacte, alors on écrit, d'après ⑤ :

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}$$

Nous allons maintenant déterminer la fonction $f(x, y)$.

En effet intégrons $A(x, y) dx$ par rapport à x , on aura :

$$\int A(x, y) dx = F(x, y)$$

Donc l'intégrale de ⑦ sera sous la forme :

$$f(x, y) = F(x, y) + \varphi(y) \quad \text{⑧}$$

Où $\varphi(y)$ est une fonction uniquement de y

Le problème maintenant consiste à déterminer la fonction $\varphi(y)$.

Pour cela dérivons ⑧ par rapport à y , il vient :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial F(x, y)}{\partial y} + \frac{d\varphi(y)}{dy} = B(x, y)$$

Ou bien

$$\frac{d\varphi}{dy} = B(x, y) - \frac{\partial F}{\partial y}$$

Donc

$$\varphi(y) = \int \left(B(x, y) - \frac{\partial F}{\partial y} \right) dy + C$$

D'où

$$f(x, y) = F(x, y) + \int \left(B(x, y) - \frac{\partial F}{\partial y} \right) dy + C \quad \text{⑨}$$

C est une constante d'intégration.

Exemple d'application : Soit l'expression différentielle à intégrer

$$df = \frac{x+2y}{(x+y)^2} dx + \frac{y}{(x+y)^2} dy = A(x, y) dx + B(x, y) dy$$

Vérifions, tout d'abord que df est une différentielle totale exacte.

En effet

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{-2y}{(x+y)^3} ; \frac{\partial B}{\partial x} = \frac{-2y}{(x+y)^3}$$

Donc

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}$$

Cherchons maintenant la fonction $f(x, y)$

Intégrons $A(x, y) dx$ par rapport à x , ce qui donne :

$$\begin{aligned} \int A(x, y) dx &= \int \frac{x+2y}{(x+y)^2} dx \\ &= \text{Log}|x+y| - \frac{y}{x+y} = F(x, y) \end{aligned}$$

Donc d'après ⑧, on écrit :

$$f(x, y) = \text{Log}|x + y| - \frac{y}{x + y} + \varphi(y)$$

D'autre part on a :

$$\varphi(y) = \int \left(B - \frac{\partial F}{\partial y} \right) dy + C$$

Comme

$$B - \frac{\partial F}{\partial y} = \frac{y}{(x + y)^2} - \frac{1}{x + y} + \frac{x}{(y + y)^2} = 0$$

Alors $\varphi(y) = C$

L'intégrale recherchée est donc d'après ⑨

$$f(x, y) = \text{Log}|x + y| - \frac{y}{x + y} + C$$

Remarque : Nous pouvons retrouver le même résultat par une autre méthode appelée : méthode de Cauchy.

ENONCES DES EXERCICES

E1 Soient les fonctions de plusieurs variables :

$$f_1(x, y) = \frac{xy}{x^2 + y^2} ; f_2(x, y) = \frac{x^2 y^2}{\sqrt{y}}$$

$$f_3(x, y) = y \log x + x \sin y$$

- 1) Calculer les dérivées partielles des fonctions f_1 , f_2 et f_3
- 2) En déduire leurs différentielles
- 3) Ces différentielles sont-elles totales exactes ?

E2 On considère les fonctions, à plusieurs variables, suivantes :

$$f_1(x, y) = \frac{x^2}{y} ; f_2(x, y) = \log |xy|$$

$$f_3(x, y) = x^y ; f_4(x, y) = (x^2 + y^2)^{1/3}$$

$$f_5(x, y) = \log \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2}} ; f_6(x, y, z) = z x \log |y|$$

- 1) Calculer les différentielles de ces fonctions
- 2) Parmi ces différentielles, lesquelles sont des différentielles totales exactes ?

E3 Soient les formes différentielles suivantes :

$$\omega_1 = (x + (y + 1)^2) dx + 2x(y + 1) dy$$

$$\omega_2 = (y^2 - 3)x dx + (1 + x^2)y dy$$

$$\omega_3 = \frac{1}{y} dx - \frac{x}{y^2} dy$$

$$\omega_4 = y^2 x \, dx + x^2 y \, dy$$

$$\omega_5 = \frac{x}{x^2+y^2} \, dx + \frac{y}{x^2+y^2} \, dy$$

$$\omega_6 = -4y^2 \, dx - x^2 \, dy$$

1) Montrer que ω_1 , ω_2 , ω_3 , ω_4 , et ω_5 sont des différentielles totales exactes, et qu'il en est pas de même pour ω_6 .

2) Trouver les fonctions $f_1(x, y)$; $f_2(x, y)$; $f_3(x, y)$; $f_4(x, y)$ et $f_5(x, y)$ telles que :

$$df_1 = \omega_1, \, df_2 = \omega_2, \, df_3 = \omega_3, \, df_4 = \omega_4 \text{ et } df_5 = \omega_5$$

E 4 Démontrer que l'expression :

$$\left(x + y + \frac{1}{y} - \frac{y}{x^2} \right) dx + \left(y + x + \frac{1}{x} - \frac{x}{y^2} \right) dy$$

est la différentielle totale exacte d'une fonction $f(x, y)$ que l'on déterminera.

E 5 soit l'expression différentielle :

$$df = \frac{1-y^2}{(1+xy)^2} \, dx + \frac{1-x^2}{(1+xy)^2} \, dy$$

- 1) Quelles sont les dérivées partielles de $f(x, y)$?
- 2) df est-elle une différentielle totale exacte ?
- 3) Chercher la fonction d'état $f(x, y)$.

E 6 Soit la forme différentielle :

$$\omega = P(x, y, z) \, dx + Q(x, y, z) \, dy + R(x, y, z) \, dz$$

où P , Q et R sont des fonctions de x, y, z

1) A quelles conditions doivent satisfaire P , Q et R pour que ω soit une différentielle totale exacte ?

$$2) \text{ Si } P(x, y, z) = \varphi(x)(x^2 z + z^2 + 2xz) ; \quad Q(x, y, z) = 0$$

$$\text{et } R(x, y, z) = \varphi(x)(x^2 + x)(x + 2z)$$

où $\varphi(x)$ est une fonction seulement de x .

Trouver l'expression de $\varphi(x)$ pour que les conditions de 1) soient vérifiées.

3) On considère la fonction

$$F(P, V, T) = \frac{P}{V} - \frac{PV}{T} - \frac{P}{VT^2}$$

où P , V et T sont respectivement la pression, le volume et la température d'un système thermodynamique

- a) Écrire la différentielle dF
- b) dF est-elle une différentielle totale exacte ?

SOLUTIONS DES EXERCICES

S1

1) Les dérivées partielles des fonctions :

$$f_1(x, y) = \frac{xy}{x^2 + y^2}$$

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial x}\right)_y = y \frac{x^2 + y^2 - 2x^2}{(x^2 + y^2)^2} = y \frac{y^2 - x^2}{(x^2 + y^2)^2}$$

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial y}\right)_x = x \frac{x^2 + y^2 - 2y^2}{(x^2 + y^2)^2} = x \frac{x^2 - y^2}{(x^2 + y^2)^2}$$

$$f_2(x, y) = \frac{x^2 y^2}{y^{1/2}} = x^2 y^{3/2}$$

$$\left(\frac{\partial f_2}{\partial y}\right)_x = \frac{3}{2} x^2 y^{1/2} ; \left(\frac{\partial f_2}{\partial x}\right)_y = 2xy^{3/2}$$

$$f_3(x, y) = y \log x + x \sin y$$

$$\left(\frac{\partial f_3}{\partial x}\right)_y = \frac{y}{x} + \sin y ; \left(\frac{\partial f_3}{\partial y}\right)_x = \log x + x \cos y$$

2) Les différentielles des fonctions f_1 , f_2 et f_3

$$df_1 = \left(\frac{\partial f_1}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f_1}{\partial y}\right)_x dy$$

$$df_1 = y \frac{y^2 - x^2}{(x^2 + y^2)^2} dx + x \frac{x^2 - y^2}{(x^2 + y^2)^2} dy$$

$$df_2 = \left(\frac{\partial f_2}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f_2}{\partial y}\right)_x dy = 2xy^{3/2} dx + \frac{3}{2} x^2 y^{1/2} dy$$

$$df_3 = \left(\frac{\partial f_3}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f_3}{\partial y}\right)_x dy$$

$$df_3 = \left(\frac{y}{x} + \sin y\right) dx + (\log x + x \cos y) dy$$

3) Les différentielles totales exactes :

- Pour df_1 :

$$\frac{\partial^2 f_1}{\partial x \partial y} = \frac{6x^2 y^2 - x^4 - y^4}{(x^2 + y^2)^3} ; \frac{\partial^2 f_1}{\partial y \partial x} = \frac{6x^2 y^2 - x^4 - y^4}{(x^2 + y^2)^3}$$

on constate que :

$$\frac{\partial^2 f_1}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f_1}{\partial y \partial x}$$

Donc df_1 est une différentielle totale exacte.- Pour df_2

$$\frac{\partial^2 f_2}{\partial x \partial y} = 3xy^{1/2} ; \frac{\partial^2 f_2}{\partial y \partial x} = 3xy^{1/2}$$

On constate que

$$\frac{\partial^2 f_2}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f_2}{\partial y \partial x}$$

Donc df_2 est une différentielle totale exacte.- Pour df_3

$$\frac{\partial^2 f_3}{\partial x \partial y} = \frac{1}{x} + \cos y ; \frac{\partial^2 f_3}{\partial y \partial x} = \frac{1}{x} + \cos y$$

On constate que

$$\frac{\partial^2 f_3}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f_3}{\partial y \partial x}$$

Donc df_3 est une différentielle totale exacte.

S 2 1) - différentielle de la fonction $f_1(x, y) = \frac{x^2}{y}$

$$df_1 = \left(\frac{\partial f_1}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f_1}{\partial y} \right)_x dy = 2 \frac{x}{y} dx - \frac{x^2}{y^2} dy$$

- différentielle de la fonction $f_2(x, y) = \log |xy|$

$$df_2 = \left(\frac{\partial f_2}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f_2}{\partial y} \right)_x dy = \frac{dx}{x} + \frac{dy}{y}$$

- différentielle de la fonction $f_3(x, y) = x^y$

$$df_3 = \left(\frac{\partial f_3}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f_3}{\partial y} \right)_x dy = yx^{y-1} dx + x^y \log |x| dy$$

- différentielle de la fonction $f_4(x, y) = (x^2 + y^2)^{\frac{1}{3}}$

$$df_4 = \left(\frac{\partial f_4}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f_4}{\partial y} \right)_x dy$$

$$df_4 = \frac{2}{3} x (x^2 + y^2)^{-\frac{2}{3}} dx + \frac{2}{3} y (x^2 + y^2)^{-\frac{2}{3}} dy$$

- différentielle de la fonction $f_5(x, y) = \log \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2}}$

$$df_5 = \left(\frac{\partial f_5}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f_5}{\partial y} \right)_x dy = -\frac{x}{x^2 + y^2} dx - \frac{y}{x^2 + y^2} dy$$

- différentielle de la fonction $f_6(x, y, z) = z x \log |y|$

$$df_6 = \left(\frac{\partial f_6}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f_6}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial f_6}{\partial z} \right)_{x,y} dz$$

$$df_6 = z \log |y| dx + \frac{xz}{y} dy + x \log |y| dz$$

2) on peut vérifier facilement, en utilisant la définition de la différentielle totale exacte, que df_1 , df_2 , df_4 , df_5 et df_6 sont des différentielles totales exactes par contre df_3 l'est pas car

$$\frac{\partial^2 f_3}{\partial x \partial y} \neq \frac{\partial^2 f_3}{\partial y \partial x}$$

S 3 1) Montrons que ω_1 , ω_2 , ω_3 , ω_4 et ω_5 sont des différentielles totales exactes

- Pour $\omega_1 = (x + (y + 1)^2) dx + 2x(y + 1) dy$

$$\frac{\partial}{\partial y} (x + (y + 1)^2) = 2(y + 1) = \frac{\partial}{\partial x} (2x(y + 1))$$

- Pour $\omega_2 = (y^2 - 3)x dx + (1 + x^2)y dy$

$$\frac{\partial}{\partial y} ((y^2 - 3)x) = 2yx = \frac{\partial}{\partial x} ((1 + x^2)y)$$

- Pour $\omega_3 = \frac{1}{y} dx - \frac{x}{y^2} dy$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{y} \right) = -\frac{1}{y^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{x}{y^2} \right)$$

- Pour $\omega_4 = y^2 x dx + x^2 y dy$

$$\frac{\partial}{\partial y} (y^2 x) = 2yx = \frac{\partial}{\partial x} (x^2 y)$$

- Pour $\omega_5 = \frac{x}{x^2 + y^2} dx + \frac{y}{x^2 + y^2} dy$

$$\frac{\partial \left(\frac{x}{x^2+y^2} \right)}{\partial y} = \frac{2yx}{(x^2+y^2)^2} = \frac{\partial \left(\frac{y}{x^2+y^2} \right)}{\partial x}$$

- Montrons maintenant que ω_6 n'est pas une différentielle totale exacte.

on a :

$$\omega_6 = -4y^2 dx - x^2 dy$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial(-x^2)}{\partial x} &= -2x \\ \frac{\partial(-xy^2)}{\partial y} &= -8y \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{\partial(-x^2)}{\partial x} \neq \frac{\partial(-xy^2)}{\partial y}$$

2) Pour trouver les expressions des fonctions $f_1(x, y)$, $f_2(x, y)$, $f_3(x, y)$, $f_4(x, y)$, et $f_5(x, y)$ on fait appel à la méthode exposée au paragraphe 5 (page 10).

En effet on a

$$df_1 = (x + (y+1)^2) dx + 2x(y+1) dy$$

On pose

$$A(x, y) = x + (y+1)^2 \text{ et } B(x, y) = 2x(y+1)$$

$$\int A(x, y) dx = \int (x + (y+1)^2) dx = \frac{x^2}{2} + x(y+1)^2 = F(x, y)$$

Donc on a

$$f_1(x, y) = F(x, y) + \varphi(y) = \frac{x^2}{2} + x(y+1)^2 + \varphi(y)$$

Dérivons $f_1(x, y)$ par rapport à y , on obtient

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial y} \right)_x = 2x(y+1) + \frac{d\varphi(y)}{dy} = B(x, y) = 2x(y+1)$$

ce qui donne

$$\frac{d\varphi(y)}{dy} = 0 \Rightarrow \varphi(y) = C_1 \text{ (constante)}$$

d'où :

$$f_1(x, y) = \frac{x^2}{2} + x(y+1)^2 + C_1$$

de même on trouve :

$$-f_2(x, y) = \frac{x^2}{2} (y^2 - 3) + \frac{y^2}{2} + C_2$$

$$-f_3(x, y) = \frac{x}{y} + C_3$$

$$-f_4(x, y) = \frac{y^2 x^2}{2} + C_4$$

$$-f_5(x, y) = \frac{1}{2} \log(x^2 + y^2) + C_5$$

S 4 Soit l'expression différentielle :

$$df(x, y) = \left(x + y + \frac{1}{y} - \frac{y}{x^2} \right) dx + \left(y + x + \frac{1}{x} - \frac{x}{y^2} \right) dy$$

- Il est facile de vérifier que :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = 1 - \frac{1}{y^2} - \frac{1}{x^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

donc df est une différentielle totale exacte.

- L'expression de $f(x, y)$:

$$f(x, y) = \frac{x^2}{2} + \frac{y^2}{2} + x(y + \frac{1}{y}) + \frac{y}{x} + C$$

S 5
$$df = \frac{1-y^2}{(1+xy)^2} dx + \frac{1-x^2}{(1+xy)^2} dy$$

1) Les dérivées partielles de $f(x, y)$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = \frac{1-y^2}{(1+xy)^2}; \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x = \frac{1-x^2}{(1+xy)^2}$$

2) df est une différentielle totale exacte car

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = -2 \frac{x+y}{(1+xy)^3} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

3) L'expression de $f(x, y)$

$$f(x, y) = \frac{1}{y} + \frac{y^2 - 1}{y(1+xy)} + C \quad (a)$$

S6 Soit $\omega = P(x, y, z) dx + Q(x, y, z) dy + R(x, y, z) dz$

1) Si ω est une différentielle totale exacte, alors P, Q et R doivent vérifier les conditions données au paragraphe 3 (page 9).

Soit

$$\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_z ; \left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)_y = \left(\frac{\partial R}{\partial x}\right)_y ; \left(\frac{\partial Q}{\partial z}\right)_x = \left(\frac{\partial R}{\partial y}\right)_x$$

2) Détermination de $\varphi(x)$

Comme $Q(x, y, z) = 0$, alors les trois conditions précédentes se réduisent à

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial x}$$

$$\text{Mais } \begin{cases} P(x, y, z) = \varphi(x)(x^2 z + z^2 + 2xz) \\ R(x, y, z) = \varphi(x)(x^2 + x)(x + 2z) \end{cases}$$

Donc

$$\begin{cases} \frac{\partial P}{\partial z} = \varphi(x)(x^2 + 2z + 2x) \\ \frac{\partial R}{\partial x} = \frac{d\varphi(x)}{dx}(x^2 + x)(x + 2z) + \varphi(x)(3x^2 + 4xz + 2x + 2z) \end{cases}$$

De (a) et (b) il vient :

$$\frac{d\varphi(x)}{dx}(x+1) = -2\varphi(x)$$

D'où :

$$\varphi(x) = \frac{k}{(x+1)^2} \quad \text{où } k \text{ est une constante}$$

3) Soit

$$F(P, V, T) = \frac{P}{V} - \frac{PV}{T} - \frac{P}{VT^2}$$

La forme différentielle de F est :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_{V,T} dP + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,P} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,P} dT$$

$$dF = \left(\frac{1}{V} - \frac{V}{T} - \frac{1}{VT^2}\right) dP + \left(-\frac{P}{V^2} - \frac{P}{VT^2} + \frac{P}{VT^2}\right) dV + \left(\frac{PV}{T^2} + \frac{2P}{VT^3}\right) dT$$

Si dF est une différentielle totale exacte, alors les dérivées partielles $\frac{\partial^2 F}{\partial P \partial V}$, $\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$, $\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial P}$ doivent vérifier les conditions de 1)

En effet

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial P} = -\frac{1}{V^2} - \frac{1}{T} + \frac{1}{V^2 T^2} = \frac{\partial^2 F}{\partial P \partial V}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{P}{T^2} - \frac{2P}{V^2 T^3} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P \partial T} = \frac{V}{T^2} + \frac{2}{VT^3} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial P}$$

D'où dF est une différentielle totale exacte.

WWW.TALIB24.COM

THERMODYNAMIQUE

I . L'équation d'état d'équilibre d'un système

ÉNONCÉS DES EXERCICES

E 7 L'état d'équilibre d'un système thermodynamique est défini par les variables d'état : la pression P , le volume V et la température T .

1) Calculer la variance de ce système s'il s'agit d'un corps pur sous une seule phase.

2) Soit $f(P, V, T) = 0$ l'équation d'état de ce système. Ecrire les différentielles de V , de P et de T : dV , dP et dT . En déduire :

$$a) \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 1$$

$$b) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = 1$$

$$c) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = 1$$

$$d) \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = -1 \text{ C'est l'identité}$$

de REECH

3) Rappeler les expressions de α (coefficient de dilatation isobare), χ (coefficient de compressibilité isotherme) et β (coefficient d'augmentation de Pression isochores).

4) En utilisant l'identité de REECH trouver une relation entre α , β et χ .

5) Montrer que :

$$a) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial \chi}{\partial T} \right)_P$$

$$b) \frac{\alpha}{\chi} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

6) Soit un système pour lequel α et χ sont des constantes ($\alpha = \alpha_0$, $\chi = \chi_0$). Etablir son équation d'état.

E 8 Soit une mole d'un gaz dont les coefficients thermoélastiques α et χ varient suivant les relations :

$$\textcircled{1} \quad \alpha = \frac{R}{RT + bP} \quad \text{et} \quad \chi = \frac{RT}{P(RT + bP)} \quad \textcircled{2}$$

R : constante des gaz parfaits.

b : constante positive homogène à un volume

1) Montrer que $\textcircled{1}$, après intégration, donne

$$V = (RT + bP) f(P) \quad \textcircled{3}$$

$f(P)$ étant une fonction de la pression

2) En tenant compte de $\textcircled{3}$ quelle expression obtient-on pour χ ?

3) Sachant d'autre part que χ vérifie $\textcircled{2}$, en déduire que

$$f(P) = \frac{A}{P}$$

A étant une constante

4) Que vaut A pour que ce gaz soit en accord dans le domaine des faibles pressions, avec l'équation d'état des gaz parfaits ? Donner alors l'expression de l'équation d'état de cette mole de gaz.

E 9 Soit P la pression d'un gaz réel telle que :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V} \left(1 + \frac{A}{V} \right) ; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = - \frac{RT}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V} \right)$$

Où V : volume du gaz; T : température, A et R sont des constantes.

1) Vérifier que dP est une différentielle totale exacte.

2) Trouver l'équation d'état de ce gaz. On suppose que quand $T \rightarrow 0$, le produit $PV \rightarrow 0$

E 10 Considérons l'unité de masse d'un liquide compressible et dilatable pour lequel α et χ sont indépendants de la pression et de la température.

1) Rappeler les définitions de α et χ .

2) On représente par V_0 le volume de cette phase dans les conditions : $P_0 = 0$ atm et $T_0 = 273$ K.

Monter, en admettant que α et χ sont très petits, que le volume V dans les conditions P et T est donné par la relation : $V = V_0 (1 + \alpha (T - T_0) - \chi P)$

3) Ce liquide subit une transformation élémentaire quasi-statique quelconque.

a) Etablir l'expression de $dH(P, T)$ (enthalpie)

b) Montrer que C_p est indépendante de la pression P

4) Ce liquide étant initialement dans les conditions 0° C et 0 atm, on le comprime adiabatiquement de façon quasi-statique.

En admettant que C_p (capacité calorifique à pression constante) est indépendante de la température.

Exprimer littéralement la pression qu'il faut appliquer pour que la température s'élève de 1° C, en déduire la variation du volume qui en résulte. On donne pour l'unité de masse :

$$\delta Q = C_p dT + h dP \quad \text{avec} \quad h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

SOLUTIONS DES EXERCICES

S 7 1) La variance d'un système est donnée par la relation de GIBBS :

$$v = c + 2 - \phi$$

Où v : variance, c : le nombre de constituants indépendants et ϕ : le nombre de phases du système.

Comme nous avons un corps pur ($c = 1$) et sous une seule phase ($\phi = 1$), alors $v = 2$

Cela signifie que le nombre de variables indépendantes de ce système est 2. Donc on peut prendre comme variables indépendantes P et T ; V et T ou P et V .

2) La connaissance de deux variables indépendantes permet de déterminer la troisième variable à l'aide de l'équation d'état $f(P, V, T) = 0$

- Variables indépendantes V et T , la différentielle de $P(V, T)$ est :

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

- Variables indépendantes P et T , la différentielle de $V(P, T)$ est :

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

- Variables indépendantes P et V , la différentielle de $T(P, V)$ est :

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV \quad (3)$$

Démontrons maintenant les relations a); b); c); et d)

a) De (2) on tire

$$dP = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} dV - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} dT \quad (4)$$

l'identification de ① et ④ donne :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \text{ d'où } \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 1$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{⑤}$$

b) De ② on obtient :

$$dT = \frac{dV}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} dP \quad \text{⑥}$$

l'identification de ③ et ⑥ donne :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \text{ d'où } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 1$$

c) La relation ① donne :

$$dT = \frac{dP}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} - \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} dV \quad \text{⑦}$$

L'identification de ③ et ⑦ donne :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} \text{ d'où } \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 1$$

d) D'après (b) on a

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}$$

Mettons cette expression dans ⑤, il vient :

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

d'où

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

3) Les définitions de α , β et χ :

$$\bullet \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{: coefficient de dilatation isobare}$$

$$\bullet \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{: coefficient d'augmentation de Pression isochores}$$

$$\bullet \chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \text{: coefficient de compressibilité isotherme}$$

4) La Relation entre α , β et χ : pour établir une telle relation on utilise l'identification de REECH :

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

comme

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

Alors

$$P\beta \times (-V\chi) \times \frac{1}{V\alpha} = -1$$

D'où

$$\frac{\alpha}{\beta\chi} = P$$

5) a) Montrons que :

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial\chi}{\partial T}\right)_P$$

Dérivons l'expression de α par rapport à P

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial P}\right)_T &= \left(\frac{\partial\left[\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]}{\partial P}\right)_T \\ &= \left(\frac{\partial\left(\frac{1}{V}\right)}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{V} \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P}\end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial P}\right)_T = \frac{-1}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{V} \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P}$$

Dérivons l'expression de χ par rapport à T

$$\left(\frac{\partial\chi}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \frac{1}{V} \frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T}$$

Donc

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial\chi}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P} - \frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T} \right]$$

Puisque dV est une différentielle totale exacte, alors :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T}$$

$$\text{D'où} \quad \left(\frac{\partial\alpha}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial\chi}{\partial T}\right)_P = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial\alpha}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial\chi}{\partial T}\right)_P$$

b) Montrons que

$$\frac{\alpha}{\chi} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

nous avons vu que

$$\frac{\alpha}{\beta\chi} = P$$

ce qui donne : $\frac{\alpha}{\chi} = P\beta$

Mais

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

donc

$$\frac{\alpha}{\chi} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

6) on a $\alpha = \alpha_0 = \text{cte}$ et $\chi = \chi_0 = \text{cte}$

Donc

$$\begin{cases} \alpha_0 = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha_0 V \\ \chi_0 = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\chi_0 V \end{cases}$$

Mais

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

Donc

$$dV = \alpha_0 V dT - \chi_0 V dP \Rightarrow \frac{dV}{V} = \alpha_0 dT - \chi_0 dP$$

L'intégration de cette forme différentielle donne

$$\lg V = \alpha_0 T + \chi_0 P + c$$

D'où $V = k e^{\alpha_0 T + \chi_0 P}$ avec $k = e^c = \text{cte}$

S 8

1) D'après ① on a

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{RT+bP}$$

A P = cte on peut écrire

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{RT+bP} \Rightarrow \frac{dV}{V} = \frac{R dT}{RT+bP}$$

$$\frac{dV}{V} = \frac{d(RT+bP)}{RT+bP}$$

L'intégration de cette expression donne

$$\log V = \log (RT + bP) + C$$

La constante C ne dépend que de la pression
on pose $C = \log F(P)$, où $F(P)$ est une fonction de la pression

$$\text{d'où } V = (RT + bP) F(P) \quad \text{③}$$

2) on a

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{(RT+bP) F(P)} \cdot \frac{\partial [(RT+bP) F(P)]}{\partial P}$$

$$\chi = -\frac{b}{RT+bP} \cdot \frac{1}{F(P)} \cdot \frac{dF(P)}{dP}$$

3) D'après ②, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{RT}{P(RT+bP)} &= -\frac{b}{RT+bP} \cdot \frac{1}{F(P)} \cdot \frac{dF(P)}{dP} \\ \Rightarrow -\frac{1}{F(P)} \cdot \frac{dF}{dP} &= \frac{1}{P} \Rightarrow \frac{dF}{F} = -\frac{dP}{P} \end{aligned}$$

On intègre, il vient $F(P) = \frac{A}{P}$, où A est une constante

4) l'équation d'état de ce gaz est $PV = A(RT + bP)$
Pour des faibles pressions PV tend vers ART. Mais pour

une mole de gaz parfait l'équation d'état est $PV = RT$.Donc $A = 1$, d'où l'équation d'état de ce gaz :

$$P(V - b) = RT$$

S 9 On a

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V} \left(1 + \frac{A}{V} \right); \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V} \right)$$

1) dP est une différentielle totale exacte si

$$\frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 P}{\partial V \partial T}$$

En effet : calculons

$$\frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V} \stackrel{?}{=} \frac{\partial^2 P}{\partial V \partial T}$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{RT}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V} \right) \right) = -\frac{R}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V} \right)$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{R}{V} \left(1 + \frac{A}{V} \right) \right) = -\frac{R}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V} \right)$$

Donc dP est une différentielle totale exacte

2) L'équation d'état du gaz :

A volume constant on a

$$\frac{dP}{dT} = \frac{R}{V} \left(1 + \frac{A}{V} \right)$$

Soit

$$dP = \frac{R}{V} \left(1 + \frac{A}{V} \right) dT$$

Donc

$$P = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{A}{V} \right) + f(V) \quad \text{①}$$

Le problème consiste à déterminer $f(V)$

En effet on a

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V}\right) \quad (2)$$

Dérivons (i) par rapport à V à température constante.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V}\right) + \frac{df}{dV} \quad (3)$$

L'identification de (2) et (3) donne

$$-\frac{RT}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V}\right) = -\frac{RT}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V}\right) + \frac{df}{dV}$$

Soit $\frac{df}{dV} = 0$ ou $f(V) = C$ (constante)

$$\text{D'où } P = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{A}{V}\right) + C$$

Quand $T \rightarrow 0$, $PV \rightarrow 0$ ce qui impose $C = 0$

L'équation d'état de ce gaz est

$$PV = RT \left(1 + \frac{A}{V}\right)$$

S 10

1) Voir la solution 3) de l'exercice n° 7.

2) Ecrivons la forme différentielle du volume $V(P,T)$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

Exprimons dV en fonction de α et χ

$$dV = V\alpha dT - V\chi dP$$

Divisons cette expression par V

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \chi dP$$

Comme α et χ sont des constantes, alors

$$\int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = \alpha \int_{T_0}^T dT - \chi \int_{P_0}^P dP$$

$$\Rightarrow \log \frac{V}{V_0} = \alpha(T - T_0) - \chi P$$

Donc

$$V = V_0 e^{\alpha(T - T_0) - \chi P}$$

si α et χ sont petits, alors $e^{\alpha(T - T_0) - \chi P} \approx 1 + \alpha(T - T_0) - \chi P$

D'où

$$V = V_0 (1 + \alpha(T - T_0) - \chi P) \quad (1)$$

3) a) l'enthalpie du système est $H = U + PV$

où U : son énergie interne

Pour une transformation élémentaire on peut écrire

$$dH = d(U + PV) = dU + d(PV)$$

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

Où δQ est la quantité de chaleur élémentaire telle que

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

$\delta W = -P dV$ est le travail élémentaire

$$\text{Donc } dH = C_p dT + h dP - P dV + P dV + V dP$$

$$\text{Ou bien } dH = C_p dT + (h + V) dP$$

Mais

$$h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Compte tenu de (1) on obtient $h = -TV_0 \alpha$

$$\text{D'où } dH = C_p dT + (V - TV_0 \alpha) dP \quad (2)$$

b) Sachant que dH est une différentielle totale exacte

car H est une fonction d'état et ΔH ne dépend que de l'état initial et de l'état final

Ecrivons

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (3)$$

L'identification de ② et ③ donne

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p \text{ et } \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - TV_0\alpha$$

Comme

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} \quad (\text{d. t. e.})$$

Donc

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial(V - TV_0\alpha)}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V_0\alpha$$

Mais

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V_0 \quad (\text{D'après } \textcircled{1})$$

$$\text{D'où } \left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = \alpha V_0 - \alpha V_0 = 0$$

C_p est indépendante de P

4) Compression adiabatique implique que $\delta Q =$

$$C_p dT + h dp = 0$$

Comme $h = -TV_0\alpha$, alors $C_p dT - TV_0\alpha dp =$

$$\Delta P = P = \int_{T_0}^{T_0 + \Delta T} \frac{C_p}{V_0\alpha} \frac{dT}{T} = \frac{C_p}{V_0\alpha} \log\left(\frac{T_0 + \Delta T}{T_0}\right)$$

D'où

$$P = \frac{C_p}{V_0\alpha} \log\left(1 + \frac{\Delta T}{T_0}\right) \text{ Puisque } \Delta T = 1^\circ \text{C}$$

- Variation du volume

$$\text{On a } V = V_0(1 + \alpha(T - T_0) - \chi P) \quad \Rightarrow$$

$$\Delta V = V - V_0 = V_0(\alpha(T - T_0) - \chi P)$$

$$\text{Comme } T = T_0 + \Delta T = T_0 + 1$$

$$P = \frac{C_p}{V_0\alpha} \log\left(1 + \frac{1}{T_0}\right)$$

Alors

$$\Delta V = V_0\left(\alpha - \frac{\chi C_p}{V_0\alpha} \log\left(1 + \frac{1}{T_0}\right)\right)$$

II. Thermométrie et calorimétrie

ENONCES DES EXERCICES

E 11 Un thermomètre à mercure plongé dans la glace fondante indique la division - 1,5 et dans la vapeur d'eau, sous $P = 1 \text{ atm}$, indique la division 98,5.

1) Quelle est la température t d'une étuve pour laquelle ce thermomètre indique la division $n = 75,5$.

2) Après avoir chauffé l'étuve, le thermomètre indique la division 96. Calculer la variation de la température de l'étuve. Est-il nécessaire, pour la calculer, de corriger les deux lectures précédentes ?

E 12 Les pointes fixes de l'échelle FAHRENHEIT, en usage dans les pays anglo-saxons, sont :

32° F dans la glace fondante
212° F dans l'eau bouillante } sous $P = 1 \text{ atm}$

1) Exprimer la température t de l'échelle celsius en fonction de celle de l'échelle FAHRENHEIT

A.N calculer t pour 68° F, 14° F

2) Pour quelle température les deux échelles donnent-elles la même indication ?

E 13 Soit une mole de gaz réel satisfait à l'équation de VAN DER WAALS :

$$\left(P + \frac{A}{V^2} \right) (V - B) = RT$$

Où A , B et R sont des constantes.

Ce gaz réel est utilisé dans un thermomètre à gaz à volume constant V_0 .

1) Définir une échelle centésimale linéaire de température θ utilisant P comme grandeur thermométrique $P = f(T)$

2) Etablir la relation qui permet le passage de θ à T .

E 14 L'équation thermométrique d'un thermomètre à résistance de platine est, entre 0°c et 360°c, de la forme :

$$R_t = At^2 + Bt + C$$

R_t est la résistance du fil de platine à la température celsius t .

On donne $A = -1,2 \times 10^{-6} \Omega \cdot ^\circ\text{C}^{-2}$; $B = 8,12 \times 10^{-3} \Omega \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ et $C = 2 \Omega$.

1) Construire l'échelle centésimale θ définie par ce thermomètre en fonction de t

2) Exprimer l'écart $\theta - t$, entre l'échelle centésimale θ et la température légale celsius t , en fonction de t . Calculer cet écart pour $t = 80^\circ\text{C}$

3) Montrer que cet écart passe par une valeur maximale, calculer cet écart maximal.

E 15 On mélange $m_1 = 500 \text{ g}$ d'eau à $t_1 = 15^\circ\text{C}$ et $m_2 = 200 \text{ g}$ d'eau à $t_2 = 60^\circ\text{C}$. Quelle est la température finale t_f en admettant que les deux masses d'eau n'échangent de chaleur que l'une avec l'autre.
On donne : chaleur massique de l'eau $c_0 = 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$

E 16 Un morceau de fer de masse $m_1 = 30 \text{ g}$ est introduit dans une étuve de température t . Après avoir atteint la température de l'étuve, on le plonge immédiatement dans un vase calorimétrique contenant $m_0 = 50 \text{ g}$ d'eau à la température $t_1 = 14^\circ\text{C}$. La température d'équilibre est $t_e = 20^\circ\text{C}$

1) Si on néglige la valeur en eau du calorimètre et accessoires, calculer la température de l'étuve.

2) En réalité la valeur en eau du calorimètre et accessoires n'est pas négligeable et vaut 10 g. Calculer la

nouvelle température de l'étuve. Conclusion

On donne : Chaleur massique du fer $c_1 = 0,114 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$

Chaleur massique de l'eau $c_0 = 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$

E 17 Un calorimètre du cuivre de masse $m_1 = 200 \text{ g}$ contient $m_0 = 100 \text{ g}$ d'eau à la température $t_i = 18^\circ\text{C}$. On y plonge un morceau de la glace de masse $m_g = 25 \text{ g}$ à $t_g = -10^\circ\text{C}$. Calculer la température d'équilibre t_e .

On donne :

chaleur latente de fusion de glace $L_f = 80 \text{ cal/g}$

chaleur massique du cuivre $c_1 = 0,1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$

chaleur massique de la glace $c_g = 0,5 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$

chaleur massique de l'eau $c_0 = 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$

E 18 1) On introduit dans un calorimètre contenant une masse $m = 200 \text{ g}$ d'eau à la température $t_i = 16,3^\circ\text{C}$ une masse $m' = 100 \text{ g}$ d'eau à la température $t' = 30,5^\circ\text{C}$. La température d'équilibre est $t_e = 20,7^\circ\text{C}$.

Calculer la valeur en eau du calorimètre.

2) Ce même calorimètre sert à mesurer la chaleur massique d'un liquide L. Une masse 150 g de liquide à la température $t_L = 42,3^\circ\text{C}$ est versée dans le calorimètre contenant $m = 200 \text{ g}$ d'eau à la température initiale $t_i = 16,3^\circ\text{C}$. La température finale est $t_e = 22,5^\circ\text{C}$.

Calculer la chaleur massique c_L du liquide L.

E 19 Un calorimètre en cuivre pesant $m_1 = 100 \text{ g}$ contient une masse $m_0 = 300 \text{ g}$ d'eau, la température de l'ensemble est $t_i = 14,0^\circ\text{C}$

1) On y verse 55 g d'un liquide L à la température $t_L = 38,6^\circ\text{C}$. La température d'équilibre est $t_e = 16,0^\circ\text{C}$. Quelle est la chaleur massique du liquide ?

2) On se remet dans les conditions initiales et l'on introduit dans le calorimètre un bloc de cuivre de masse $m_2 = 300 \text{ g}$ à la température $t_2 = -20^\circ\text{C}$. Quelle est la

température d'équilibre

On donne chaleur massique du cuivre $c_1 = 0,1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$

SOLUTIONS DES EXERCICES

S 11 1) On a une relation linéaire entre le nombre de graduations n et la température θ sous forme : $n = a\theta + b$ où a et b sont des constantes à déterminer à partir des points fixes.

En effet dans la glace fondante on a $\theta_0 = 0^\circ\text{C}$

et $n_0 = -1.5$ ce qui donne : $b = n_0 = -1.5$

dans la vapeur d'eau on a $\theta_{100} = 100^\circ\text{C}$ et $n_{100} = 98,5$ ce qui donne :

$$a = \frac{98,5 + 1,5}{100} = 1$$

D'où $n = \theta - 1,5$ ou bien $\theta = n + 1,5$

Applications numériques : $n = 75,5$

La température de l'étuve est : $\theta = 77^\circ\text{C}$

2) Variation de la température de l'étuve :

on a trouvé que $\theta = n + 1,5$

Première mesure donne $\theta_1 = n_1 + 1,5$ avec $n_1 = 75,5$ et $\theta_1 = 77^\circ\text{C}$

Deuxième mesure donne $\theta_2 = n_2 + 1,5$ avec $n_2 = 96$ et $\theta_2 = 97,5^\circ\text{C}$

Donc $\theta_2 - \theta_1 = n_2 - n_1 = 20,5^\circ\text{C}$

Pour calculer cette variation, il n'est pas nécessaire de corriger les deux lectures car on a $\Delta\theta = \Delta n$.

S 12 1) La relation linéaire entre la température t de l'échelle celsius et celle de l'échelle Fahrenheit θ peut s'écrire : $t = a\theta + b$

Dans la glace fondante on a $t = 0^\circ\text{C}$ et $\theta = 32^\circ\text{F}$

Dans l'eau bouillante on a $t = 100^\circ\text{C}$ et $\theta = 212^\circ\text{F}$

On obtient le système d'équations :

$$\begin{cases} 0 = a \cdot 32 + b \\ 100 = a \cdot 212 + b \end{cases}$$

Le calcul donne $a = 0,55$ et $b = -17,6$

D'où $t = 0,55\theta - 17,6$

A. N Pour $\theta = 68^\circ\text{F}$ alors $t = 20^\circ\text{C}$

Pour $\theta = 14^\circ\text{F}$ alors $t = -10^\circ\text{C}$

2) Les deux échelles donnent la même indication si $t = \theta$

c. à. d $t = 0,55t - 17,6$ d'où $t = \theta = -40^\circ$

S 13 L'équation d'état d'une mole d'un gaz de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{A}{V^2}\right)(V - B) = RT$$

A volume constant V_0 on écrit $P(T)$ sous la forme :

$$P = \frac{RT}{V_0 - B} - \frac{A}{V_0^2} \quad (1)$$

1) L'échelle centésimale linéaire peut s'écrire : $P = a\theta + b$

Où P : grandeur thermométrique c. à. d la grandeur physique qui varie en fonction de la température
 θ : température de l'échelle centésimale

a et b sont des constantes que l'on détermine à partir des points fixes 0 et 100

En effet dans la glace fondante on a $\theta = 0^\circ$ ce qui donne $b = P_0$

dans l'eau bouillante on a $\theta = 100^\circ$ ce qui donne

$$P_{100} = a \cdot 100 + P_0$$

$$\text{ou bien } a = \frac{P_{100} - P_0}{100}$$

D'où

$$P = \frac{P_{100} - P_0}{100} \theta + P_0$$

où bien

$$\theta = \frac{P - P_0}{P_{100} - P_0} \cdot 100$$

2) Relation entre θ et T : cherchons P_0 et P_{100}

D'après ① on a

$$\begin{cases} P_0 = \frac{RT_0}{V_0 - B} - \frac{A}{V_0^2} \\ P_{100} = \frac{RT_{100}}{V_0 - B} - \frac{A}{V_0^2} \end{cases}$$

Donc

$$\begin{cases} P_{100} - P_0 = \frac{R}{V_0 - B} (T_{100} - T_0) \\ P - P_0 = \frac{R}{V_0 - B} (T - T_0) \end{cases}$$

D'où

$$\begin{cases} \theta = \frac{T - T_0}{T_{100} - T_0} \cdot 100 \\ T = \frac{T_{100} - T_0}{100} \theta + T_0 \end{cases}$$

S 14 1) Echelle centésimale :

$$R_t = \frac{R_{100} - R_0}{100} \theta + R_0 \quad \text{ou} \quad \theta = \frac{R_t - R_0}{R_{100} - R_0} 100$$

Comme

$$\begin{cases} R_{100} - R_0 = A \cdot 10^4 + B \cdot 10^2 \\ R_t - R_0 = At^2 + Bt \end{cases}$$

Donc

$$\theta = \frac{(At + B)t}{A \cdot 100 + B} = (-1,5 \cdot 10^{-4} t + 1,015) t$$

2) L'écart $\theta - t$ entre l'échelle centésimale et la température légale t :

$$\text{Posons } f(t) = \theta - t \Rightarrow f(t) = (-1,5 \cdot 10^{-4} t + 0,015) t$$

$$\text{A. N } t = 80^\circ \text{C} \quad f(80) = 0,24^\circ \text{C}$$

3) L'écart $f(t)$ passe par un maximum si :

$$\frac{df(t)}{dt} = 0$$

$$\text{c.à.d. } -3 \cdot 10^{-4} t + 0,015 = 0, \quad \text{d'où } t_M = 50^\circ \text{C}$$

$$f(50) = 0,375^\circ \text{C}$$

S 15 Soit t_f la température d'équilibre que l'on cherche à déterminer.

Soit Q_1 la quantité de chaleur que la masse $m_1 = 500$ g absorbe pour augmenter sa température de $t_1 = 15^\circ \text{C}$ à t_f telle que $Q_1 = m_1 c_0 (t_f - t_1)$

Soit Q_2 la quantité de chaleur cédée par la masse $m_2 = 200$ g pour que sa température passe de $t_2 = 60^\circ \text{C}$ à t_f telle que : $Q_2 = m_2 c_0 (t_f - t_2)$.

Alors $Q_1 + Q_2 = 0$ (Pas d'autres échanges)

$$\text{Soit } m_1 c_0 (t_f - t_1) + m_2 c_0 (t_f - t_2) = 0$$

d'où

$$t_f = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2}$$

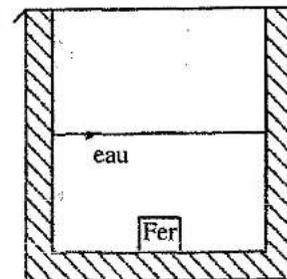
A. N

$$t_f = 27,85^\circ \text{C}$$

S 16

1) On néglige la valeur en eau du calorimètre :

Calorimètre \rightarrow



L'équation calorimétrique : $Q_F + Q_e = 0$ (Pas de fuites thermique)

Où Q_F est la quantité de chaleur cédée par le morceau de fer avec $Q_F = m_1 c_1 (t_e - t)$

Q_e est la quantité de chaleur absorbée par l'eau avec

$$Q_e = m_0 c_0 (t_e - t_i)$$

Donc

$$m_1 c_1 (t_e - t_i) + m_0 c_0 (t_e - t_i) = 0$$

D'où

$$t = + \frac{m_0 c_0}{m_1 c_1} (t_e - t_i) + t_e$$

A. N

$$t = 107,72^\circ \text{C}$$

2) La valeur en eau μ du calorimètre n'est pas négligeable

Définition de la valeur en eau :

La valeur en eau μ du calorimètre est la masse d'eau qui absorbe la même quantité de chaleur que le calorimètre et ces accessoires pour une même élévation de température.

L'équation calorimétrique

$$Q'_F + Q'_e = 0$$

Avec $Q'_e = (m_0 + \mu) c_0 (t_e - t_i)$; $Q'_F = m_1 c_1 (t_e - t')$

Donc $m_1 c_1 (t_e - t') + (m_0 + \mu) c_0 (t_e - t_i) = 0$

D'où

$$t' = \frac{m_0 + \mu}{m_1 c_1} c_0 (t_e - t_i) + t_e$$

A. N

$$t' = 125,26^\circ \text{C}$$

Conclusion si nous négligeons μ , nous commettons sur la mesure de la température de l'étuve une erreur absolue :

$\Delta t = t' - t = 17,54^\circ \text{C}$ et une erreur relative :

$$\frac{\Delta t}{t} = 14\%$$

Cette erreur est considérable si on néglige la valeur en eau du calorimètre

S 17 Calculons la température d'équilibre t_e en faisant le bilan des quantités de chaleur mises en jeu.

L'ensemble (calorimètre + eau) fournit la quantité de chaleur $Q_1 = (m_0 c_0 + m_1 c_1) (t_e - t_i)$ à la glace

Une partie de cette quantité sert à chauffer la glace pour que sa température passe de t_g à 0°C : $Q_2 = -m_g c_g t_g$

Une autre partie sert à fondre la glace (Fusion de la glace se fait à 0°C sous $P = 1 \text{atm}$) : $Q_3 = m_g L_f$

Le reste sert à porter la température de la glace fondue de 0°C à t_e : $Q_4 = m_g c_0 t_e$

D'où l'équation calorimétrique : $Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 0$

Soit

$$(m_0 c_0 + m_1 c_1) (t_e - t_i) - m_g c_g t_g + m_g L_f + m_g c_0 t_e = 0$$

D'où la température d'équilibre :

$$t_e = \frac{m_g c_g t_g - m_g L_f + (m_0 c_0 + m_1 c_1) t_i}{m_0 c_0 + m_1 c_1 + m_g c_0}$$

A. N

$$t_e = 0,26^\circ \text{C}$$

S 18 1) L'équation calorimétrique

$$(m + \mu) (t_e - t_i) + m' (t_e - t') = 0$$

d'où

$$\mu = -m' \frac{t_e - t'}{t_e - t_i} - m$$

A. N

$$\mu = 22,72 \text{ g}$$

2) L'équation calorimétrique :

$$c_0 (m + \mu) (t'_e - t_i) + m_L c_L (t'_e - t_L) = 0$$

d'où

$$c_L = -c_0 \frac{(m + \mu) (t'_e - t_i)}{m_L (t'_e - t_L)}$$

A. N

$$c_L = 0,46 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ \text{C}}$$

S 19 1) L'équation calorimétrique

$$(m_1 c_1 + m_0 c_0) (t_e - t_i) + m_L c_L (t_e - t_L) = 0$$

D'où

$$c_L = \frac{m_1 c_1 + m_0 c_0}{m_L} \cdot \frac{t_e - t_i}{t_e - t_L}$$

A. N

$$c_L = 0,5 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$$

2) L'équation calorimétrique

$$(m_1 c_1 + m_0 c_0) (t_e - t_i) + m_2 c_1 (t_e - t_2) = 0$$

$$t_e = \frac{(m_1 c_1 + m_0 c_0) t_i + m_2 c_1 t_2}{m_1 c_1 + m_0 c_0 + m_2 c_1}$$

A. N

$$t_e = 11^\circ\text{C}$$

III . PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

ÉNONCÉS DES EXERCICES

E 19 Au cours d'une transformation élémentaire réversible, une mole de gaz parfait passe de l'état (P, V, T) à l'état $(P + dP, V + dV, T + dT)$.

1) Rappeler les deux lois de Joule

2) Montrer que la quantité de chaleur élémentaire mise en jeu, peut s'écrire :

$$\delta Q = C_V dT + P dV$$

3) En utilisant la relation de MAYER et l'équation d'état du gaz parfait, montrer que :

$$\delta Q = \frac{1}{\gamma} (C_V V dP + C_P P dV)$$

4) Démontrer qu'au cours d'une transformation adiabatique réversible, la pression et le volume de ce gaz sont tels que $PV^\gamma = C^{\text{te}}$

En déduire une relation entre la pression et la température d'une part et entre la température et le volume d'autre part.

E 20 Un cylindre horizontal contient un piston qui sépare, en les isolants thermiquement, 2 masses de gaz parfait initialement dans des états identiques caractérisés par $P_0 = 1 \text{ atm}$; $V_0 = 36 \text{ litres}$; $t_0 = 0^\circ\text{C}$. Le compartiment de droite ou compartiment 2 est entièrement isolé thermiquement. On fournit lentement de la chaleur du côté gauche ou compartiment 1, le piston parfaitement mobile, se déplace et à l'état final (équilibre), la pression devient du

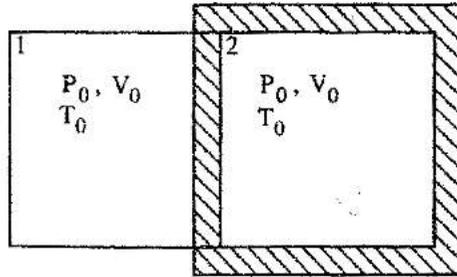
côté 2, $P_2 = \frac{27}{8} P_0$. Sachant que $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1,5$, Calculer :

a) Les volumes et les températures finaux des deux gaz.

b) Le travail fourni au gaz de droite en déduire celui cédé par le gaz de gauche.

c) La quantité de chaleur fournie au gaz de gauche.

On suppose que les capacités calorifiques à pression et à volume constants C_p et C_v sont indépendantes de la température.



On donne $T_0 = 273 \text{ K}$; $1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$

E 21 On considère une masse $m = 14 \text{ g}$ d'azote, supposé parfait, placée dans les conditions suivantes :

Etat A pression $P_A = 10^5 \text{ Pa}$, température $T_A = 273 \text{ K}$

On donne : $R = 8,32 \text{ J / mol K}$. Masse molaire de l'azote $M = 28 \text{ g / mol}$

Rapport des chaleurs massiques à pression et à volume constants :

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = 1,4$$

- 1) Calculer le nombre de moles n et le volume V_A .
- 2) Le gaz est comprimé de façon isotherme réversible jusqu'à l'état B où $P_B = 10 P_A$
 - a) calculer le volume V_B
 - b) calculer le travail W_{AB} de cette transformation en déduire la quantité de chaleur Q_{AB}
- 3) La même masse de gaz, après avoir été ramené à l'état A, est comprimé de façon adiabatique réversible jusqu'à l'état C où $P_C = 10 P_A$

a) calculer le volume V_C et la température T_C

b) calculer le travail W_{AC} en déduire la chaleur massique à volume constant de ce gaz.

4) Représenter, sur un diagramme de CLAPEYRON ces transformations.

5) Calculer pour chaque transformation la variation de l'énergie interne

E 22 On fait subir à un gaz parfait ($\gamma = 4/3$) un cycle de transformations, supposées toutes réversibles.

C'est ainsi que le gaz est comprimé à température constante T_0 de l'état A(P_0, V_0) à l'état B(P_1, V_1). Puis il est détendu adiabatiquement jusqu'à l'état C($P_2 = P_0, V_2$)

Le cycle se referme, lorsque le gaz se détend à pression constante P_0 jusqu'à l'état initial A(P_0, V_0)

Application numérique :

$P_0 = 1 \text{ atm}$; $V_0 = 5 \text{ litres}$; $T_0 = 290^\circ \text{K}$; $P_1 = 5 \text{ atm}$

$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$

- 1) Représenter les trois phases du cycle dans le diagramme de CLAPEYRON
- 2) Calculer le volume V_1
 - a - Quelle est la variation d'énergie interne du gaz au cours de la transformation AB
 - b - Donner l'expression du travail W_{AB} mis en jeu au cours de la transformation AB. Calculer W_{AB}
 - c - Quelle est la quantité de chaleur Q_{AB} échangée au cours de la transformation AB. Est-elle reçue ou fournie par le gaz ?
- 3) Trouver l'expression de la température T_2 du gaz après sa détente adiabatique en fonction de T_0, P_1, P_0 et γ . Calculer T_2
- 4) Trouver l'expression du volume V_2 du gaz après sa détente adiabatique en fonction de V_1, P_1, P_0 et γ . Calculer V_2
- 5) Donner l'expression du travail W_{CA} mis en jeu au cours de la transformation CA. Calculer W_{CA}

E 23 On considère n moles de gaz parfait dans les conditions ($P_A = 10^5$ Pa, $V_A = 0,5 \cdot 10^{-2}$ m³, $T_A = 273$ K)

Calculer le nombre de moles.

1) Ce gaz subit le cycle, de transformations réversibles, suivant :

a - Détente isobare de A en B ($P_B = P_A$, $V_B = 2V_A$, T_B).

Calculer T_B

b - Compression adiabatique de B en C ($P_C = 2 P_A$, V_C , T_C). Calculer T_C et V_C

c - Compression isobare de C en D ($P_D = 2 P_A$, $V_D = V_A$, T_D). Calculer T_D

d) Détente isochore pour revenir à l'état A

2) Tracer ce cycle dans le diagramme P en fonction de V

3) En utilisant le premier principe Calculer les variations d'énergie interne ΔU_{AB} , ΔU_{BC} , ΔU_{CD} et ΔU_{DA} .

Vérifier que le premier principe appliqué au cycle est bien respecté.

4) Calculer les variations d'enthalpie ΔH_{AB} et ΔH_{CD} .

On donne

$$R = 8,32 \text{ J/mol.k}, \quad \gamma = 1,4$$

E 24 Soit un récipient contenant un volume V_A d'hélium gazeux à une température T_A sous une pression P_A .

Dans tous le problème, l'hélium sera considéré comme un gaz parfait

1) Donner l'expression littérale du nombre n de moles d'hélium contenues dans le récipient. Calculer n

2) On enlève la température du gaz jusqu'à T_B , le volume restant constant (Transformation isochore)

a - Donner l'expression de la nouvelle pression P_B du gaz, en fonction de P_A , T_B et T_A . Calculer P_B

b - Ecrire le premier principe de la thermodynamique pour cette transformation

c - Donner l'expression littérale de la variation d'énergie interne du gaz ΔU , en fonction de n , R , T_A et T_B , lors de cette transformation. (L'hélium étant un gaz parfait

monatomique $U = 3/2 nRT$)

d - En déduire la chaleur Q_{AB} absorbée par le gaz lors de cette transformation isobare. Calculer Q_{AB} .

3) On fait maintenant subir au gaz, depuis le point B (T_B , P_B) une détente adiabatique jusqu'à une température $T_C = T_A$.

a - Ecrire le premier principe pour cette transformation

b - En déduire l'expression du travail W_{BC} en fonction de n , R , T_A et T_B . Calculer W_{BC}

4) l'hélium subit enfin une compression isotherme qui le ramène à son volume initial V_A .

a - Représenter ce cycle dans les axes de CLAPEYRON.

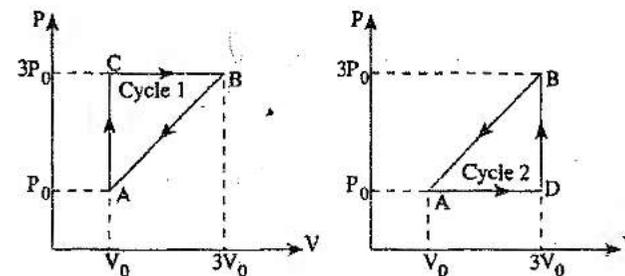
b - Donner le signe du travail total W au cours de ce cycle.

On donne : $R = 8,32$ J/mol.K, $V_A = 0,6$ litres

$P_A = 1/36$ atm, $T_A = 2$ K, $T_B = 288$ K et $1 \text{ atm} = 101325$ Pa

E 25 On considère une mole d'un gaz parfait qui effectue l'un ou l'autre des deux cycles 1 et 2 représentés ci-dessous. Toutes les transformations sont supposées réversibles.

L'état initial, le même pour les deux cycles, est



représenté par le point A de coordonnées P_0 et V_0 à la température T_0 .

1) Calculer les températures des états représentés par les points C, D et B en fonction de T_0

2) a - Pour le gaz parfait considéré on donne la chaleur

molaire à volume constant $C_v = \frac{3}{2}R$

A partir de la relation de Mayer déterminer la valeur de la chaleur molaire à pression constante C_p .

b - Calculer les quantités de chaleur mises en jeu ainsi que les travaux des quatre transformations AC, CB, AD et DB.

On exprimera ces grandeurs en fonctions de T_0 et R. On précisera dans chaque cas le signe.

c - En déduire la variation d'énergie interne lorsque l'on passe suivant une droite de B à A, pour chaque cycle. Conclusion

3) Sachant que l'équation de la droite AB s'écrit $P = (P_0 / V_0)V$, calculer le travail et la quantité de chaleur mis en jeu pour aller de B à A en fonction de T_0 et R.

4) Quel est le signe du travail mis en jeu dans chacun des deux cycles ? Calculer sa valeur en fonction T_0 et R et indiquer lequel des deux cycles correspond à celui d'un moteur thermique

E 26 Trois récipients contiennent respectivement de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote dans les conditions suivantes :

H_2 : $V_1 = 2,25$ litres ; $P_1 = 250$ mm Hg ; $T_1 = 293$ K

O_2 : $V_2 = 5,5$ litres ; $P_2 = 250$ mm Hg ; $T_2 = 293$ K

N_2 : $V_3 = 1,4$ litres ; $P_3 = 760$ mm Hg ; $T_3 = 273$ K

1) Calculer les nombres de moles n_1 , n_2 , et n_3 de chaque gaz en les supposant parfaits.

2) On mélange les gaz dans un même récipient de volume $V_0 = 18,50$ litres à la température $T_0 = 273$ K. On suppose le mélange ainsi formé idéal.

a - Calculer la pression totale P du mélange

b - Calculer la fraction molaire de chaque gaz (X_1 , pour H_2 ; X_2 pour O_2 ; X_3 pour N_2)

c - Calculer la pression partielle de chaque gaz (P'_1 pour H_2 ; P'_2 pour O_2 ; P'_3 pour N_2)

On donne : $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$, $R = 8,32 \text{ J/mol.K}$.

E 27 Un ballon de volume $V_1 = 1$ litres contient n_1 moles de gaz parfait diatomique à la température $t_1 = 15^\circ \text{C}$ sous la pression $P_1 = 0,95 \text{ atm}$. Un autre ballon de volume $V_2 = 2$ litres contient n_2 moles de gaz parfait monatomique à la température $t_2 = 20^\circ \text{C}$ sous la pression $P_2 = 4,5 \text{ atm}$. On relie les deux ballons par un tuyau de volume négligeable. L'équilibre du mélange, supposé idéal, se réalise à la température T.

On suppose que les deux ballons forment un système isolé.

Calculer :

1) Les nombres de moles n_1 , n_2

2) La température T d'équilibre

3) L'énergie interne du mélange

4) L'enthalpie H du mélange

5) Des capacités thermiques molaires $C_{M,V}$ à volume constant et $C_{M,P}$ à pression constante du mélange

6) La pression totale du mélange et les pressions partielles des deux gaz dans le mélange. En déduire leurs fractions molaires.

On donne : $R = 8,32 \text{ J/mol.K}$, $1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$, $T_0 = 273,15 \text{ K}$

SOLUTIONS DES EXERCICES

S19 1) Première loi de Joule : L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température

On écrit :

$$dU = C_V dT$$

Où C_V est la capacité calorifique à volume constant

Deuxième loi de Joule : L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

On écrit :

$$dH = C_p dT$$

Où C_p est la capacité calorifique à pression constante

2) Appliquons le premier principe

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

Où $\left\{ \begin{array}{l} \delta W \text{ est le travail élémentaire échangé} \\ \delta Q \text{ est la quantité de chaleur élémentaire échangée} \end{array} \right.$

Donc

$$\delta Q = dU - \delta W$$

Comme

$$dU = C_V dT \text{ et } \delta W = -P dV$$

Alors

$$\delta Q = C_V dT + P dV \quad \textcircled{1}$$

3) Ecrivons la forme différentielle de T

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

Mettons $\textcircled{1}$ dans $\textcircled{2}$, il vient :

$$\delta Q = C_V \left[\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP \right] + P dV$$

Soit

$$\delta Q = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left[C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P + P \right] dV \quad \textcircled{3}$$

Calculons : $\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$ et $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$ à partir de l'équation d'état d'une mole de gaz parfait $PV = RT$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = \frac{V}{R} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{P}{R} \quad \textcircled{4}$$

Portons $\textcircled{4}$ dans $\textcircled{3}$, on obtient :

$$\delta Q = \frac{1}{R} [C_V V dP + P(C_V + R) dV] \quad \textcircled{5}$$

Or la relation de Mayer $C_p - C_V = R$ donne

$$C_V + R = C_p \quad \textcircled{6}$$

De $\textcircled{5}$ et $\textcircled{6}$ il vient :

$$\delta Q = \frac{1}{R} [C_V V dP + C_p P dV]$$

4) • Une transformation adiabatique se traduit par l'absence d'échange de chaleur, c'est à dire : $\delta Q = 0$

$$\text{Soit } C_V V dP + C_p P dV = 0 \quad \textcircled{7}$$

Dévisons $\textcircled{7}$ par $C_V PV$, il vient :

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

Posons

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

donc

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad \textcircled{8}$$

Si γ est indépendante de la température, l'intégration de l'équation $\textcircled{8}$ donne

$$PV^\gamma = C^{\text{te}}$$

• Relation entre la pression et la température

On a

$$PV^\gamma = C^{\text{te}} \quad \text{et} \quad PV = RT$$

Donc

$$P \left(\frac{RT}{P} \right)^\gamma = C^{\text{te}}$$

D'où

$$P^{1-\gamma} T^\gamma = C^{\text{te}}$$

• Relation entre le volume et la température :
on a

$$PV^\gamma = C^{\text{te}} \quad \text{et} \quad PV = RT$$

Donc

$$\frac{RT}{V} V^\gamma = C^{\text{te}}$$

D'où

$$TV^{\gamma-1} = C^{\text{te}}$$

S 20 a - Le gaz du compartiment 2 (droite) a subi une transformation adiabatique ce qui donne $Q_2 = 0$ (absence d'échange de chaleur)

• Calcul du volume V_2 du gaz 2

on a

$$TV^\gamma = C^{\text{te}} \quad \text{soit} \quad P_2 V_2^\gamma = P_0 V_0^\gamma$$

D'où

$$V_2 = \left(\frac{P_0}{P_2} \right)^{1/\gamma} V_0$$

A. N :

$$V_2 = 16 \text{ litres}$$

• Calcul de la température T_2 du gaz 2 :

on a

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1}$$

d'où

$$T_2 = T_0 \left(\frac{V_0}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

A. N

$$T_0 = t_0 + T_0 = 273 \text{ K}$$

Soit

$$T_2 = 409,5 \text{ K}$$

• Calcul du volume V_1 du gaz 1 (gauche) : on sait que le volume total est égal à $2V_0$

$$\text{Alors} \quad 2V_0 = V_1 + V_2, \quad \text{donc} \quad V_1 = 2V_0 - V_2$$

A. N

$$V_1 = 56 \text{ litres}$$

• Calcul de la température T_1 du gaz 1

Soient P_1 et P_2 respectivement les pressions du gaz 1 et du gaz 2, alors on a :

$$P_1 V_1 = n_0 RT_1 \quad \text{et} \quad P_2 V_2 = n_0 RT_2$$

Soit

$$\frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Or $P_1 = P_2$ (L'équilibre)

D'où

$$T_1 = T_2 \frac{V_1}{V_2}$$

A. N

$$T_1 = 1433,25 \text{ K}$$

b - • Le travail W_2 fourni au gaz 2

Le gaz 2 a subi une transformation adiabatique.

alors $PV^\gamma = P_0 V_0 = C^{\text{te}}$

$$\delta W = -PdV = -P_0 V_0^\gamma \frac{dV}{V^\gamma}$$

$$W_2 = -P_0 V_0^\gamma \int_{V_0}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = -P_0 V_0^\gamma \left[\frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]_{V_0}^{V_2}$$

Soit

$$W_2 = \frac{P_2 V_2 - P_0 V_0}{\gamma - 1}$$

A. N

$$W_2 = 3600 \text{ J}$$

• Le travail W_1 cédé par le gaz 1

$$W = W_1 + W_2 : \text{travail total des deux gaz}$$

Mais $W = 0$ car il n'y a pas d'échange de travail entre le système, formé des deux gaz, et le milieu extérieure

$$\text{D'où } W_1 = -W_2 = -3600 \text{ J}$$

c - Quantité de chaleur Q_1 fournie au gaz 1Appliquons le 1^{er} principe au gaz 1 :

$$\Delta U_1 = W_1 + Q_1 \quad \text{ce qui donne } Q_1 = \Delta U_1 - W_1$$

$$\text{Mais } \Delta U_1 = C_V \Delta T = C_V (T_1 - T_0)$$

$$\text{Donc } Q_1 = C_V (T_1 - T_0) - W_1$$

Or on a :

$$\begin{cases} \frac{C_p}{C_V} = \gamma \\ C_p - C_V = n_0 R \quad (\text{Relation de Mayer}) \end{cases}$$

 n_0 : nombre de moles

De ces deux relation on établit :

$$C_V = \frac{n_0 R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_p = \frac{\gamma n_0 R}{\gamma - 1}$$

Donc

$$Q_1 = \frac{n_0 R}{\gamma - 1} (T_1 - T_0) - W_1$$

$$\text{Comme } P_1 V_1 = n_0 R T_1 \quad \text{et} \quad P_0 V_0 = n_0 R T_0$$

alors :

$$Q_1 = \frac{P_1 V_1 - P_0 V_0}{\gamma - 1} - W_1$$

$$\text{A. N } Q_1 = 34\,200 \text{ J.}$$

S 21 1) • Nombre de moles : par définition on a :

$$n = \frac{m}{M}$$

Où m est la masse de l'azote et M sa masse molaire

$$\text{A. N } n = 0,5 \text{ mol}$$

• Volume V_A : L'azote est un gaz parfait : $PV = nRT$

$$\text{Au point A : } P_A V_A = nRT_A$$

Donc

$$V_A = \frac{nRT_A}{P_A}$$

$$\text{A. N } V_A = 11,35 \text{ litres}$$

2) AB transformation isotherme $PV = C^{\text{te}}$

$$\text{a - Volume } V_B \text{ on a } P_A V_A = P_B V_B$$

Soit

$$V_B = \frac{P_A V_A}{P_B}$$

$$\text{Mais } P_B = 10 P_A, \text{ alors } V_B = V_A / 10 = 1,135 \text{ litres.}$$

b - Le travail W_{AB}

Par définition on a :

$$\delta W = -P dV$$

$$\text{Comme } PV = P_A V_A = C^{\text{te}}$$

Alors

$$\delta W = -\frac{P_A V_A}{V} dV$$

D'où

$$W_{AB} = P_A V_A \log \frac{V_A}{V_B}$$

$$\text{A. N } W_{AB} = 2613,43 \text{ J}$$

• Quantité de chaleur Q_{AB} Appliquons le 1^{er} principe à cette transformation

$$\Delta U_{AB} = W_{AB} + Q_{AB}$$

$$\text{Or } \Delta U_{AB} = 0 \quad (\text{première loi de Joule})$$

$$\text{D'où } Q_{AB} = -W_{AB} = -2613,43 \text{ J}$$

3) AC transformation adiabatique $\delta Q = 0$

$$\text{a - Volume } V_C \text{ on a } PV^\gamma = C^{\text{te}}$$

Soit

$$P_A V_A^\gamma = P_C V_C^\gamma$$

Donc

$$V_C = V_A \left(\frac{P_A}{P_C} \right)^{1/\gamma}$$

A. N $V_C = 2,19$ litres

• Température T_C on a :

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1}$$

Donc

$$T_C = T_A \left(\frac{V_A}{V_C} \right)^{\gamma-1}$$

A. N $T_C = 527,2$ K

b - Le travail W_{AC}

$$\delta W = -P dV$$

Mais

$$PV^\gamma = P_A V_A^\gamma$$

Donc

$$\delta W = -P_A V_A^\gamma \frac{dV}{V^\gamma}$$

Soit

$$W_{AC} = -P_A V_A^\gamma \int_{V_A}^{V_C} \frac{dV}{V^\gamma}$$

D'où

$$W_{AC} = \frac{P_C V_C - P_A V_A}{\gamma - 1} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_C - T_A)$$

A. N $W_{AC} = 2643,6$ J

• Chaleur massique à volume constant c_V :

$$1^{\text{er}} \text{ principe } \Delta U_{AC} = W_{AC} + Q_{AC}$$

$$\text{Or } Q_{AC} = 0 \text{ (transformation adiabatique)}$$

$$\Delta U_{AC} = m c_V (T_C - T_A) = W_{AC}$$

D'où

$$c_V = \frac{W_{AC}}{m (T_C - T_A)}$$

A. N

$$c_V = 0,743 \text{ J/g.k} = 743 \text{ J/kg.k}$$

Remarque

On calcule la chaleur massique à pression constante à partir de la relation :

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V}$$

Soit

$$c_P = \gamma c_V = 1,040 \text{ J/g.k} = 1040 \text{ J/kg.k}$$

4)

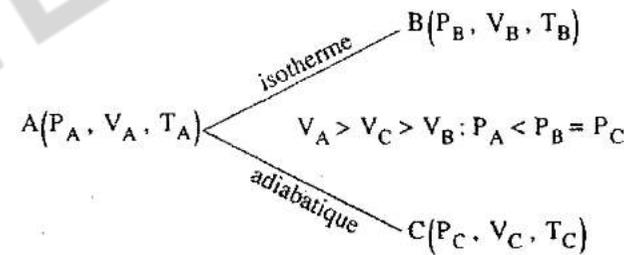
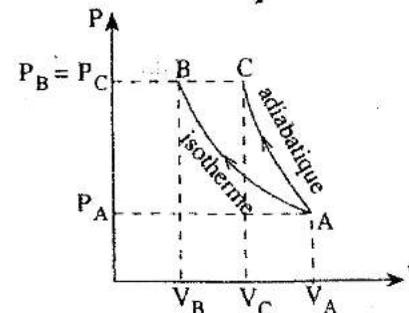
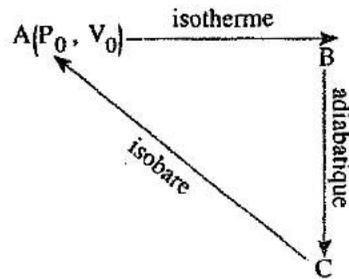


Diagramme de CLAREYRON



- 5) • Variation de l'énergie interne ΔU_{AB}
 $\Delta U_{AB} = 0$ (transformation isotherme)
 • Variation de l'énergie interne ΔU_{AC}
 $\Delta U_{AC} = W_{AC}$ (transformation adiabatique)

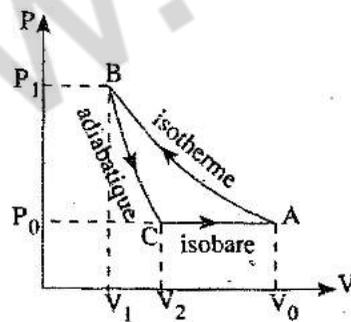
S 22 1) Le gaz effectue le cycle suivant



- Compression isotherme on a : $P_0 V_0 = P_1 V_1$,
 donc

$$P_1 = P_0 \frac{V_0}{V_1} > P_0 \quad \text{car } V_0 > V_1 \text{ (compression)}$$

- Détente adiabatique BC on a : $V_2 > V_1$
 - Détente isobare CA on a : $V_0 > V_2$
- Donc on a : $P_1 > P_0$ et $V_0 > V_2 > V_1$



- 2) Le volume V_1
 AB est une transformation isotherme : $PV = C^te$
 Donc

$$P_1 V_1 = P_0 V_0$$

D'où

$$V_1 = \frac{P_0}{P_1} V_0$$

A. N :

$$V_1 = 1 \text{ litres}$$

- a - Variation de l'énergie interne pour la transformation AB
 ΔU d'un gaz parfait ne dépend que de la température or AB est isotherme, donc $\Delta U_{AB} = 0$

b - Travail W_{AB}

$$\delta W = -P dV$$

or AB est une transformation isotherme, alors $PV = P_0 V_0$
 soit

$$P = \frac{P_0 V_0}{V}$$

Donc

$$\delta W = -P_0 V_0 \frac{dV}{V}$$

D'où

$$W_{AB} = -P_0 V_0 \log \frac{V_1}{V_0}$$

A. N :

$$W_{AB} = 815,4 \text{ J}$$

c - Quantité de chaleur Q_{AB}

Appliquons le 1^{er} principe à cette transformation

$$\Delta U_{AB} = W_{AB} + Q_{AB} = 0 \text{ (isotherme)}$$

D'où

$$Q_{AB} = -W_{AB} = P_0 V_0 \log \frac{V_1}{V_0}$$

A. N :

$$Q_{AB} = -815,4 \text{ J}$$

on remarque que $Q_{AB} < 0$, donc elle est fournie par le gaz.

3) BC transformation adiabatique, on a donc :

$$P^{1-\gamma} T^\gamma = C^{te}$$

Donc

$$P_1^{1-\gamma} T_0^\gamma = P_0^{1-\gamma} T_2^\gamma$$

D'où

$$T_2 = T_0 \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

A. N :

$$T_2 = 193,93^\circ \text{ K}$$

4) BC transformation adiabatique, on a

$$PV^\gamma = C^{te}$$

Donc

$$P_0 V_2^\gamma = P_1 V_1^\gamma$$

D'où

$$V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{1/\gamma}$$

A. N :

$$V_2 = 3,34 \text{ litres}$$

5) Le travail W_{CA}

$$\delta W = -P dV$$

CA est une transformation isobare, alors $P = P_0 = C^{te}$

Donc

$$W_{CA} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -P_0 (V_0 - V_2)$$

A. N :

$$W_{CA} = -168,2 \text{ J}$$

S 23 Le nombre de moles

Pour n moles de gaz parfait on a : $PV = nRT$

A l'état A (P_A, V_A, T_A) on écrit : $P_A V_A = nRT_A$

D'où

$$n = \frac{P_A V_A}{RT_A}$$

A. N :

$$n = 0,22 \text{ moles}$$

1) a - Détente isobare de A à B ($P_A, 2V_A, T_B$) :

$$\text{on a : } V/T = C^{te} \Rightarrow \frac{V_A}{T_A} = \frac{V_B}{T_B} = \frac{2V_A}{T_B}$$

soit $T_B = 2T_A$

A. N :

$$T_B = 546 \text{ K}$$

b - Compression adiabatique de B à C ($2P_A, V_C, T_C$)

• Calcul de T_C :

$$\text{on a : } T^\gamma P^{1-\gamma} = C^{te} \Rightarrow T_B^\gamma P_B^{1-\gamma} = T_C^\gamma P_C^{1-\gamma}$$

$$\text{Donc } T_C = T_B \left(\frac{P_B}{P_C} \right)^{1-\gamma/\gamma}$$

Comme $P_B = P_A$ et $P_C = 2P_A$,
alors

$$T_C = T_B \left(\frac{1}{2} \right)^{1-\gamma/\gamma} = T_B 2^{\gamma-1/\gamma}$$

A. N :

$$T_C = 665,6 \text{ K}$$

• Calcul de V_C :

$$\text{On a : } PV^\gamma = C^{te} \Rightarrow P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma$$

$$\text{Soit } V_C = \left(\frac{P_B}{P_C} \right)^{1/\gamma} \cdot V_B$$

Mais

$$P_B = P_A, P_C = 2P_A, V_B = 2V_A$$

Alors

$$V_C = 2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} V_A$$

A.N

$$V_C = 0,61 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$$

c - Compression isobare de C à D ($2P_A, V_D, T_D$):

$$V/T = \text{Cte}$$

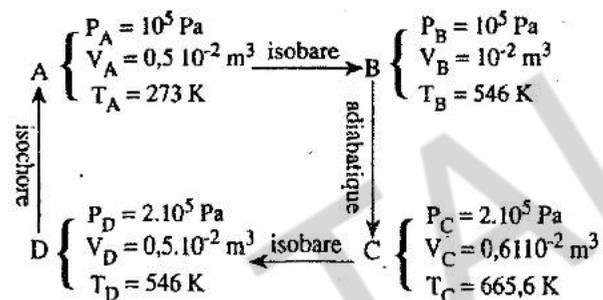
Comme $V_D = V_A$

$$\text{Donc } T_D = T_C \frac{V_A}{V_C}$$

A. N :

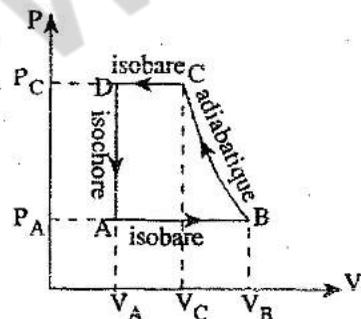
$$T_D = 546 \text{ K}$$

En résumé :



2) On a :

$$\begin{cases} P_D = P_C > P_A = P_B \\ V_A = V_D < V_C < V_B \end{cases}$$



3) • Calcul de la variation de l'énergie interne ΔU_{AB} :

AB : transformation isobare

$$1^{\text{er}} \text{ principe } \quad \Delta U_{AB} = W_{AB} + Q_{AB}$$

$$\bullet \text{ Le travail } W_{AB} : \quad W_{AB} = -P_A (V_B - V_A)$$

$$\bullet \text{ La chaleur } \quad Q_{AB} = C_P (T_B - T_A)$$

Avec

$$C_P = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1}$$

D'où

$$\Delta U_{AB} = -P_A (V_B - V_A) + \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} (T_B - T_A)$$

A. N :

$$\Delta U_{AB} = 1249,24 \text{ J}$$

• Calcul de la variation de l'énergie interne ΔU_{BC} :

BC : transformation adiabatique

$$1^{\text{er}} \text{ principe } \quad \Delta U_{BC} = W_{BC} + Q_{BC}$$

$$\text{Or } Q_{BC} = 0, \text{ alors } \quad \Delta U_{BC} = W_{BC}$$

Soit

$$\Delta U_{BC} = \frac{P_C V_C - P_B V_B}{\gamma - 1}$$

A. N :

$$\Delta U_{BC} = 547,29 \text{ J}$$

• Calcul de la variation de l'énergie interne ΔU_{CD}

CD : transformation isobare

De la même façon on trouve :

$$\Delta U_{CD} = -P_C (V_D - V_C) + \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} (T_D - T_C)$$

A. N :

$$\Delta U_{CD} = -547,29 \text{ J}$$

• Calcul de la variation de l'énergie interne ΔU_{DA}

DA : transformation isochore

$$1^{\text{er}} \text{ principe } \quad \Delta U_{DA} = W_{DA} + Q_{DA}$$

$$\text{Or } W_{DA} = 0 \text{ et } \quad Q_{DA} = C_V (T_A - T_D)$$

Comme

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

Alors

$$\Delta U_{DA} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_A - T_D)$$

A. N :

$$\Delta U_{DA} = -1249,24 \text{ J}$$

• Calcul ΔU_{cycle} :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CD} + \Delta U_{DA} = 0$$

Remarque : on peut trouver les mêmes résultats en utilisant la 1^{ère} loi de Joule à savoir :

$$\Delta U = C_V \Delta T \text{ avec } C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

4) • Variation d'enthalpie ΔH_{AB}

AB : transformation isobare

$$\Delta H_{AB} = Q_{AB} = C_P (T_B - T_A)$$

Avec

$$C_P = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1}$$

Donc

$$\Delta H_{AB} = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} (T_B - T_A)$$

A. N :

$$\Delta H_{AB} = 1749 \text{ J}$$

• Variation d'enthalpie ΔH_{CD}

CD : transformation isobare

$$\Delta H_{CD} = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1} (T_D - T_C)$$

A. N :

$$\Delta H_{CD} = -766,2 \text{ J}$$

S 24 1) L'équation d'état d'un gaz parfait est :

$$PV = nRT$$

Où P : pression; V : volume; T : température;
n : nombre de moles; R : constante des gaz parfaits

A l'état A on a :

$$P_A V_A = nRT_A$$

D'où

$$n = \frac{P_A V_A}{RT_A}$$

A. N :

$$n = 0,101 \text{ mols}$$

2) Transformation isochore : $dV = 0$

a - L'équation d'état de cette transformation est :

$$P/T = C^{\text{te}}$$

Donc

$$\frac{P_A}{T_A} = \frac{P_B}{T_B}$$

D'où

$$P_B = \frac{T_B}{T_A} \cdot P_A$$

A. N

$$P_B = 4 \text{ atm}$$

b - Le premier principe : La variation de l'énergie interne au cours de cette transformation est :

$$\Delta U_{AB} = Q_{AB} + W_{AB}$$

$$\text{Or } W = -\int_A^B P dV = 0 \text{ puisque } V = C^{\text{te}}$$

D'où

$$\Delta U_{AB} = Q_{AB}$$

La variation de l'énergie interne est égale à la quantité de chaleur Q_{AB} mise en jeu.

c - L'hélium étant un gaz parfait monoatomique, alors son énergie interne est $U = \frac{3}{2} nRT$

A l'état A on a $U_A = \frac{3}{2} nRT_A$

A l'état B on a $U_B = \frac{3}{2} nRT_B$

La variation de l'énergie interne est :

$$\Delta U_{AB} = \frac{3}{2} nR(T_B - T_A)$$

d - La chaleur Q_{AB} absorbée par le gaz :

$$\text{compte tenu de : } \begin{cases} U_{AB} = Q_{AB} \\ U_{AB} = \frac{3}{2} nR(T_B - T_A) \end{cases}$$

On trouve :

$$Q_{AB} = \frac{3}{2} nR(T_B - T_A)$$

A. N :

$$Q_{AB} = 360,5 \text{ J}$$

3) Détente adiabatique de B (P_B, V_B, T_B) en C (P_C, V_C, T_C)

a - Le premier principe pour cette transformation

$$\Delta U_{BC} = Q_{BC} + W_{BC}$$

Or $Q_{BC} = 0$ puisque la transformation est adiabatique

D'où

$$\Delta U_{BC} = W_{BC}$$

b - Comme

$$U_B = \frac{3}{2} nRT_B, U_C = \frac{3}{2} nRT_C ; (T_C = T_A)$$

Alors

$$\Delta U_{BC} = \frac{3}{2} nR(T_A - T_B)$$

D'où

$$W_{BC} = \frac{3}{2} nR(T_A - T_B)$$

A. N

$$W_{BC} = -360,5 \text{ J}$$

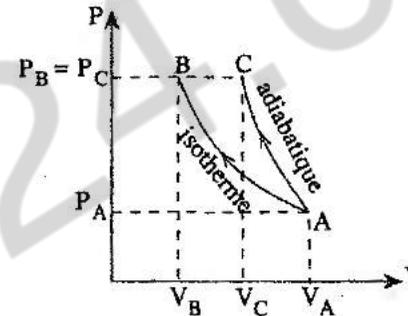
4) Compression isotherme de C (P_C, V_C, T_C) en A (état initial)

a - On passe de B à C par une détente, donc

On passe de C à A par une transformation isotherme,

donc $P_C V_C = P_A V_A$ ce qui donne : $P_C = P_A \frac{V_A}{V_C} < P_A < P_B$

Après avoir situé les coordonnées des A, B et C les unes par rapport aux autres, il est facile de tracer le cycle dans le diagramme de CLAPEYRON.



b - $W_{\text{total}} < 0$ car le cycle est décrit dans le sens des aiguilles d'une montre.

S 25

Une mole de gaz parfait $PV = RT$

Pour les deux cycles l'état initial est A (P_0, V_0, T_0)

1) • La température au point C

$$\text{On a : } P_C V_C = RT_C$$

Mais

$$P_C = 3P_0 \text{ et } V_C = V_0$$

Donc

$$3P_0 V_0 = RT_C$$

Or

$$P_0 V_0 = RT_0$$

D'où

$$T_C = 3T_0$$

• La température au point D

on a

$$P_D V_D = RT_D$$

Or

$$P_D = P_0, V_D = 3V_0 \text{ et } P_0 V_0 = RT_0$$

D'où

$$T_D = 3T_0$$

• La température au point B

on a

$$P_B V_B = RT_B$$

Mais

$$P_B = 3P_0, V_B = 3V_0 \text{ et } P_0 V_0 = RT_0$$

D'où $T_B = 9T_0$

2) a - Relation de Mayer $C_p - C_v = R$

Mais

$$C_v = \frac{3}{2}R$$

Donc

$$C_p - \frac{3}{2}R = R$$

D'où

$$C_p = \frac{5}{2}R$$

b - • Quantité de chaleur Q_{AC}

AC : transformation isochore $V = V_0$

$$\delta Q = C_v dT \text{ soit } Q_{AC} = C_v (T_C - T_A)$$

Mais

$$C_v = \frac{3}{2}R; T_C = 3T_0; T_A = T_0$$

Donc

$$Q_{AC} = 3RT_0 > 0$$

• Travail W_{AC}

$$W_{AC} = 0 \text{ (dV} = 0)$$

• CB transformation isobare $P = 3P_0$

• Quantité de chaleur

$$\delta Q = C_p dT \text{ soit } Q_{CB} = C_p (T_B - T_C)$$

Comme

$$C_p = \frac{5}{2}R, T_C = 3T_0, T_B = 9T_0$$

alors

$$Q_{CB} = 15RT_0 > 0$$

• Travail W_{CB}

$$\text{on a : } \delta W = -P dV = -3P_0 dV$$

Soit

$$W_{CB} = -3P_0 \int_{V_C}^{3V_0} dV$$

Donc

$$W_{CB} = -6P_0 V_0 = -6RT_0 < 0$$

• AD transformation isobare $P = P_0$

• Quantité de chaleur Q_{AD}

$$Q_{AD} = C_p (T_D - T_A)$$

Comme

$$C_p = \frac{5}{2}R, T_D = 3T_0, T_A = T_0$$

Donc

$$Q_{AD} = 5RT_0 > 0$$

• Travail W_{AD}

On a :

$$\delta W_{AD} = -P dV = -P_0 dV$$

Soit

$$W_{AD} = -P_0 \int_{V_C}^{3V_0} dV = -2R_0 T_0 < 0$$

• DB transformation isochore $V = 3V_0$

Quantité de chaleur Q_{DB}

$$\text{on a : } \delta Q = C_v dT, \text{ soit } Q_{AD} = C_v (T_B - T_D)$$

Or

$$C_v = \frac{3}{2}R, T_B = 9T_0, T_D = 3T_0$$

D'où

$$Q_{DB} = 9RT_0 > 0$$

• Travail W_{DB}

on a : $W_{DB} = 0$ ($dV = 0$)

c - premier cycle

Appliquons le premier principe à ce cycle

$$\Delta U_{\text{cycle1}} = 0 \Rightarrow \Delta U_{AC} + \Delta U_{CB} + \Delta U_{BA} = 0$$

Soit

$$W_{CB} + Q_{CB} + Q_{AC} + \Delta U_{BA} = 0$$

Donc

$$\begin{aligned} \Delta U_{BA} &= -(W_{CB} + Q_{CB} + Q_{AC}) \\ &= -(-6RT_0 + 15RT_0 + 3RT_0) \end{aligned}$$

D'où $\Delta U_{BA} = -12RT_0$

• Deuxième cycle : De la même façon on écrit :

$$\Delta U_{\text{cycle2}} = 0 \Rightarrow \Delta U_{AD} + \Delta U_{DB} + \Delta U_{BA} = 0$$

Soit

$$W_{AD} + Q_{AD} + Q_{DB} + \Delta U_{BA} = 0$$

Donc

$$\Delta U_{BA} = -(W_{AD} + Q_{AD} + Q_{DB}) = -(-2RT_0 + 5RT_0 + 9RT_0)$$

D'où

$$\Delta U_{BA} = -12RT_0$$

On vérifie ainsi que la variation d'énergie interne ne dépend pas du chemin suivi. C'est à dire que U est fonction d'état et dU est une différentielle totale exacte.

3) La transformation AB a pour équation

$$P = \left(\frac{P_0}{V_0}\right)V$$

• Le travail

on a :

$$\delta W = -P dV = -\left(\frac{P_0}{V_0}\right)V dV$$

$$W_{BA} = -\frac{P_0}{V_0} \int_{3V_0}^{V_0} V dV = -\frac{P_0}{V_0} \left[\frac{V^2}{2} \right]_{3V_0}^{V_0}$$

D'où

$$W_{BA} = 4P_0V_0 = 4RT_0$$

• Quantité de chaleur Q_{BA}

on a :

$$\Delta U_{BA} = W_{BA} + Q_{BA}$$

Donc

$$Q_{BA} = \Delta U_{BA} - W_{BA}$$

D'où

$$Q_{BA} = -12RT_0 - 4RT_0 = -16RT_0$$

4) Cycle 1 : ce cycle est décrit dans le sens des aiguilles d'une montre alors $W_{\text{cycle1}} < 0$

Calcul de W_{cycle1} :

$$W_{\text{cycle1}} = W_{AC} + W_{CB} + W_{BA} = -2RT_0$$

• Cycle 2 : ce cycle est décrit dans le sens trigonométrique, alors $W_{\text{cycle2}} > 0$

Calcul de W_{cycle2} :

$$W_{\text{cycle2}} = W_{AD} + W_{DB} + W_{BA} = 2RT_0$$

• Le cycle 1 correspond à un moteur thermique car $W_{\text{cycle1}} < 0$

S 26 Nous disposons de trois gaz parfaits, dont l'équation d'état est :

$$P_i V_i = n_i RT_i \quad \text{avec } i = 1 \text{ à } 3$$

1) • Nombre de moles n_1 du gaz 1 (H_2)

$$n_1 = \frac{P_1 V_1}{RT_1}$$

A. N :

$$P_1 = 250 \text{ mm Hg} = \frac{250 \times 101325}{760} \text{ Pa}, \quad V_1 = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$T_1 = 293 \text{ K}$$

Soit

$$n_1 = 0,031 \text{ mols}$$

• Nombre de moles n_2 du gaz 2 (O_2)

$$n_2 = \frac{P_2 V_2}{RT_2}$$

A. N :

$$n_2 = 0,075 \text{ mols}$$

• Nombre de moles n_3 du gaz 3 (N_2)

$$n_3 = \frac{P_3 V_3}{RT_3}$$

A. N :

$$n_3 = 0,062 \text{ mols}$$

2) volume total :

$$V_0 = 18,5 \text{ litres}$$

Température d'équilibre :

$$T_0 = 273 \text{ K}$$

a - Mélange idéal on a :

$$PV_0 = nRT_0$$

$$\text{Où } \begin{cases} P : \text{ pression totale du mélange} \\ n = n_1 + n_2 + n_3 : \text{ nombre total de moles} \end{cases}$$

Donc

$$P = \frac{nRT_0}{V_0}$$

A. N :

$$P = 20626,4 \text{ Pa}$$

b - Fraction molaire d'un gaz : la fraction molaire X_i d'un gaz i est par définition

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

• Pour le gaz 1

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3}$$

A. N :

$$X_1 = 0,185$$

• Pour le gaz 2

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3}$$

A. N :

$$X_2 = 0,446$$

• Pour le gaz 3

$$X_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3}$$

A. N :

$$X_3 = 0,369$$

On vérifie facilement que :

$$\sum_{i=1}^3 X_i = 1$$

c - Pressions partielles

On définit la pression partielle d'un gaz i dans le mélange comme la pression qu'aurait exercé ce gaz s'il occupait tout seul le volume total V_0 à la température d'équilibre T_0 .

On démontre que :

$$P'_i = X_i P$$

Où P : pression totale du mélange

X_i : fraction molaire du gaz i dans le mélange

Pour le gaz 1

$$P'_1 = X_1 P$$

A. N :

$$P'_1 = 3815,88 \text{ Pa}$$

Pour le gaz 2

$$P'_2 = X_2 P$$

A. N :

$$P'_2 = 9199,37 \text{ Pa}$$

Pour le gaz 3

$$P'_3 = X_3 P$$

A. N :

$$P'_3 = 7611,14 \text{ Pa}$$

On vérifie aisément que :

$$P = \sum_{i=1}^3 P'_i$$

S 27 1) Calcul du nombre de moles

Pour un gaz parfait on a : $PV = nRT$

• Pour le gaz 1 on a :

$$n_1 = \frac{P_1 V_1}{RT_1}$$

A. N :

$$P_1 = 0,95 \text{ atm} = 0,95 \cdot 10^5 \text{ Pa} ; V_1 = 1 \text{ litres} = 10^{-3} \text{ m}^3,$$

$$T_1 = t_1 + T_0 = 288,15 \text{ K}$$

Soit

$$n_1 = 0,039 \text{ moles}$$

Pour le gaz 2 on a :

$$n_2 = \frac{P_2 V_2}{RT_2}$$

A. N :

$$P_2 = 4,5 \text{ atm} = 4,5 \cdot 10^5 \text{ Pa} ; V_2 = 2 \text{ litres} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3,$$

$$T_2 = t_2 + T_0 = 293,15 \text{ K}$$

Soit

$$n_2 = 0,37 \text{ moles}$$

2) Température T d'équilibre

Les deux ballons forment un système isolé, alors

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

Où $\begin{cases} \Delta U_1 : \text{variation de l'énergie interne du gaz 1} \\ \Delta U_2 : \text{variation de l'énergie interne du gaz 2} \end{cases}$

Mais le gaz 1 est un gaz parfait diatomique :

$$\Delta U_1 = \frac{5}{2} n_1 R (T - T_1)$$

et le gaz 2 est un gaz parfait monoatomique :

$$\Delta U_2 = \frac{3}{2} n_2 R (T - T_2)$$

Donc

$$\frac{5}{2} n_1 R (T - T_1) + \frac{3}{2} n_2 R (T - T_2) = 0$$

D'où

$$T = \frac{5n_1 T_1 + 3n_2 T_2}{5n_1 + 3n_2}$$

A. N :

$$T = 292,4 \text{ K}$$

3) L'énergie interne du mélange

$$U = U_1 + U_2$$

Avec

$$U_1 = \frac{5}{2} n_1 RT : \text{énergie interne du gaz 1 (diatomique)}$$

$$U_2 = \frac{3}{2} n_2 RT : \text{énergie interne du gaz 2 (monoatomique)}$$

Donc

$$U = \frac{RT}{2} (5n_1 + 3n_2)$$

A. N :

$$U = 1587,4 \text{ J}$$

4) L'enthalpie du mélange

$$H = U + PV = \frac{RT}{2} (5n_1 + 3n_2) + nRT$$

Où n est le nombre total de moles des deux gaz, soit $n = n_1 + n_2$

Donc

$$H = \frac{RT}{2} (7n_1 + 5n_2)$$

A. N :

$$H = 2582,38 \text{ J}$$

5) • Premier loi de Joule

$$dU = n C_{M,V} dT$$

où $C_{M,V}$: capacité calorifique molaire à volume constant

Donc

$$nC_{M,V} = \frac{dU}{dT} = \frac{RT}{2} (5n_1 + 3n_2)$$

D'où

$$C_{M,V} = \frac{R(5n_1 + 3n_2)}{2n} = \frac{R(5n_1 + 3n_2)}{2(n_1 + n_2)}$$

A. N :

$$C_{M,V} = 13,27 \text{ J/mol.K}$$

• Deuxième loi de Joule

$$dH = n C_{M,P} dT$$

où $C_{M,P}$: capacité calorifique molaire à pression constante

Donc

$$nC_{M,P} = \frac{dH}{dT} = \frac{R}{2} (7n_1 + 5n_2)$$

D'où

$$C_{M,P} = \frac{R(7n_1 + 5n_2)}{2(n_1 + n_2)}$$

A. N :

$$C_{M,P} = 21,6 \text{ J/mol.K}$$

6) • Soit P la pression du mélange et V son volume total

Alors

$$PV = nRT, \quad V = V_1 + V_2 \quad \text{et} \quad n = n_1 + n_2$$

Soit

$$P = \frac{nRT}{V}$$

A. N :

$$V = 3 \text{ litres} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3, \quad n = 0,409 \text{ mols}, \quad T = 292,4 \text{ K}$$

Soit

$$P = 3,32 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

• Les pressions partielles

Pour le gaz 1 : Soit P'_1 la pression partielle du gaz 1 dans le mélange, alors on a :

$$P'_1 V = n_1 RT$$

Soit

$$P'_1 = \frac{n_1 RT}{V}$$

A. N :

$$P'_1 = 31626 \text{ Pa}$$

• Pour le gaz 2 : soit P'_2 la pression partielle du gaz 2

D'après la loi de DALTON : $P = P'_1 + P'_2$

Soit

$$P'_2 = P - P'_1$$

A. N :

$$P'_2 = 300374 \text{ Pa}$$

• Les fractions molaires : soit X_i la fraction molaire du gaz i dans le mélange, alors on a :

$$X_i = \frac{P'_i}{P} = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Pour le gaz 1 :

$$X_1 = \frac{P'_1}{P} = 0,095$$

Pour le gaz 2 :

$$X_2 = \frac{P'_2}{P} = 0,905$$

IV. Second principe de la thermodynamique

ENONCÉS DES EXERCICES

E 28 1) Au cours d'un cycle de fonctionnement, un moteur thermique échange la quantité de chaleur Q_1 avec la source chaude de température T_1 , Q_2 avec la source froide de température T_2 et cède le travail W .

- a - Donner le schéma de fonctionnement de ce moteur
b - Exprimer le rendement r en fonction de W et Q_1 , puis en fonction de Q_1 et Q_2 .

c - A partir de la relation de CLAUSIUS pour un moteur réversible, montrer que $r_{\text{rév}}$ dépend uniquement des températures T_1 et T_2 des deux sources.

2) Si le moteur fonctionne de façon irréversible montrer que

$$r_{\text{irév}} < r_{\text{rév}}$$

3) Si on change le sens de parcours du cycle, le moteur thermique devient soit une pompe à chaleur, soit une machine frigorifique.

Exprimer les coefficients d'efficacité des deux machines supposés réversibles, d'abord en fonction de Q_1 et Q_2 et ensuite en fonction de T_1 et T_2 .

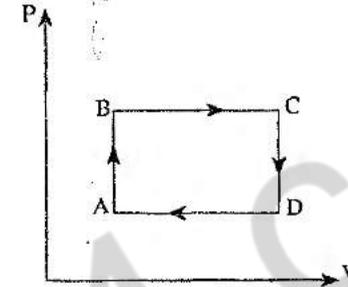
E 29 On fait subir à une mole de gaz parfait monoatomique un cycle réversible représenté en coordonnées de CLAPEYRON par le rectangle ABCD.

On donne

$$V_A = V_B = 22,4 \text{ litres} \quad ; \quad P_A = P_D = 1 \text{ atm}$$

$$V_C = V_D = 44,8 \text{ litres} \quad ; \quad P_B = P_C = 5 \text{ atm}$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}, \quad R = 8,32 \text{ J / K. mol}$$



Calculer :

- 1) Les températures aux points A, B, C et D
- 2) La quantité de chaleur reçue par le gaz au cours du cycle
- 3) La variation d'énergie interne U_{AC}
- 4) La quantité de chaleur Q_{BC} au cours de la transformation BC
- 5) La variation d'entropie ΔS_{AB} au cours de la transformation AB, et ΔS_{BC} au cours de la transformation BC

E 30 Un gaz parfait occupe, à la température T_A sous la pression P_A , le volume V_A (Etat A).

On fait subir à ce gaz le cycle, de transformations, suivant:

a - compression adiabatique de $A(P_A, V_A, T_A)$ à l'état $B(P_B, V_B, T_B)$.

$$\text{Si } \frac{V_A}{V_B} = a$$

exprimer P_B et T_B en fonction de P_A , T_A , a et γ

b - Détente isobare jusqu'à l'état $C(P_B, V_C, T_C)$

$$\text{Si } \frac{V_C}{V_B} = d$$

donner l'expression de T_C en fonction de T_A , a , d , et γ .

c - Détente adiabatique jusqu'à l'état $D(P_D, V_A, T_D)$

suivie d'une détente isochore qui ramène le gaz à l'état initial A.

Donner l'expression de P_D en fonction de P_A , d et γ en déduire celle de T_D en fonction de T_A , d et γ .

- 1) Tracer ce cycle dans le diagramme de CLAPEYRON
- 2) Exprimer la variation de l'énergie interne ΔU_{DA} de la transformation DA
- 3) Exprimer la variation de l'enthalpie ΔH_{BC} de la transformation BC.
- 4) En appliquant le premier principe à ce cycle trouver l'expression du travail total W
- 5) Montrer que le rendement de ce cycle peut s'écrire :

$$\rho = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{d^\gamma - 1}{a^{\gamma-1}(d-1)}$$

calculer ρ si $a = 8$; $d = 3$; $\gamma = 1,4$

Rq : Toutes ces transformations sont quasi - statiques. C_p et C_v sont indépendantes de la température. On exprimera ΔH_{BC} et ΔU_{DA} et W en fonction de C_v , T_A , a , d et γ .

E 31 On considère la dilatation d'une mole de gaz parfait, du volume V_0 au volume $2V_0$.

Calculer la chaleur et le travail mis en jeu ainsi que la variation d'entropie en fonction de la température initiale T_0 du gaz, R et γ ($\gamma = C_p / C_v$).

- a - Dans une transformation isobare réversible
 - b - Dans une transformation isotherme réversible
 - c - Dans une transformation adiabatique réversible
- (A chaque calcul il faut faire une démonstration)

E 32 La différentielle de la pression d'une mole d'un gaz réel est donné par :

$$dP = \frac{R}{V-b} dT + \left(\frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2} \right) dV$$

Avec $a = 0,13 \text{ J m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$; $b = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $R = 8,32 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

- 1) Vérifier que dP est une différentielle totale exacte
- 2) Déterminer l'équation d'état de ce gaz, on suppose que lorsque $P \rightarrow 0$, $V \rightarrow \infty$ alors PV tend vers RT (gaz parfait)

3) Exprimer en fonction des variables indépendantes V et T :

- coefficient de dilatation à pression constante α
- coefficient d'augmentation de pression à volume constant β . En déduire le coefficient de compressibilité isotherme χ

4) Au cours d'une transformation réversible infiniment petite, donner l'expression de dU de ce gaz.

$$\text{On donne : } \begin{cases} l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \\ \delta Q = MC_V dT + l dV \end{cases}$$

M étant la masse molaire du gaz et C_V sa chaleur massique à volume constant.

5) Sachant que dU est une différentielle totale exacte, montrer que la chaleur molaire à volume constant de ce gaz (MC_V) ne dépend que de la température.

6) l'expérience montre que la chaleur molaire à volume constant est donnée, en $\text{J} / \text{K} \cdot \text{mol}$, en fonction de la température absolue par la formule :

$$MC_V = A + BT \quad \text{avec } A = 19,4 \text{ J/K} \cdot \text{mol}; \\ B = 2,99 \cdot 10^{-3} \text{ J/K}^2 \cdot \text{mol}$$

Ce gaz subit une compression de l'état $V_1 = 10$ litres; $T_1 = 273 \text{ K}$ à l'état $V_2 = 0,5$ litres; $T_2 = 400 \text{ K}$

a - Exprimer la variation de l'énergie interne ΔU au cours de cette compression en fonction de V_1 , V_2 , T_1 , T_2 , A et B

Calculer ΔU

b - Exprimer la variation d'entropie ΔS au cours de la compression en fonction de V_1 , V_2 , T_1 , T_2 , A , B et R

Calculer ΔS .

7) Calculer le travail W d'une mole de ce gaz au cours d'une compression isotherme réversible du volume V_1 au volume V_2 , la température restant égale à T_1 .

Que voudrait ce travail pour le gaz parfait associé ?
Conclusion.

E 33 A) Soit l'unité de masse d'un gaz quelconque pour lequel les seules forces qui travaillent sont les forces de pression.

Ce gaz subit une transformation élémentaire réversible le faisant passer de l'état (P, V, T) à l'état $(P + dP, V + dV, T + dT)$

La quantité de chaleur élémentaire échangée au cours de cette transformation, entre le gaz et le milieu extérieur peut s'écrire :

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

A - 1) Montrer que :

$$dH = C_p dT + (h + V) dP \text{ (Enthalpie)}$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} + \frac{h}{T} dP \text{ (Entropie)}$$

A - 2) Sachant que dH et dS sont des différentielles totales exactes, montrer que :

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P - \frac{h}{T}$$

En déduire

$$h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

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

A - 3) On définit le coefficient de dilatation isobare α du gaz :

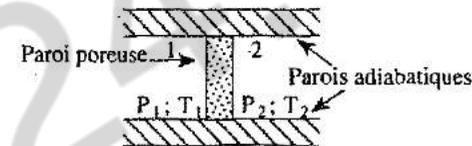
$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

exprimer h en fonction de α et des variables V et T

Dans la suite on prendra

$$h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

B) On considère dans un tube aux parois adiabatiques, une mole de gaz qui se détend lentement et irréversiblement à travers une paroi poreuse depuis la pression P_1 et la température T_1 , jusqu'à la pression P_2 et la température T_2 ($P_1 > P_2$)



B - 1) Montrer que la détente de Joule - Thomson définie ci-dessus est isenthalpique ($H_1 = H_2$)

B - 2) On considère une transformation de Joule - Thomson élémentaire faisant varier la température de dT et la pression de dP

Exprimer le coefficient $\mu = \frac{dT}{dP}$ en fonction de α , C_p , V et T

B - 3) Si le gaz considéré est un gaz parfait, calculer :

a - Les coefficients α et h

b - Le coefficient μ en déduire une relation entre T_1 et T_2

B - 4) Le gaz considéré n'est pas un gaz parfait, α n'obéit donc pas à l'expression calculer en (B - 3 - a). Montrer que la détente ($dP < 0$) s'accompagnera d'un échauffement ou d'un refroidissement selon le signe de μ que l'on étudiera en fonction de α et T .

C - Si la mole de gaz considéré obéit à l'équation d'état :

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

Où a , b et R sont des constantes positives.

C - 1) Calculer α en fonction de V et T

C - 2) En déduire, en fonction de V , l'expression de T_i (température d'inversion) pour laquelle μ change de signe ($\mu = 0$).

C - 3) En utilisant les résultats du (B - 4) montrer que si la détente est un refroidissement alors $T < T_1$. Que devient T_1 aux basses pression ? (on admettra alors que $b/V \ll 1$).

E 34 A) Considérons l'unité de masse d'un gaz pour lequel les seules forces qui travaillent sont les forces de pression. Nous supposons que toutes les transformations auxquelles le gaz est soumis sont réversibles. Au cours d'une transformation infinitésimale on a :

$$dU = C_V dT + (1 - p) dV$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + 1 \frac{dV}{T}$$

A - 1) Ecrire que dU est une différentielle totale exacte; en déduire que :

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial 1}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

A - 2) Ecrire que dS est une différentielle totale exacte; en déduire que :

$$1 = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V ; \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial 1}{\partial T}\right)_V - \frac{1}{T}$$

A - 3) A partir des deux relations précédentes montrer que :

$$1 = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V ; \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

B) une pompe à chaleur fonctionne suivant un cycle de CARNOT effectué par un fluide qui reçoit effectivement du travail et échange de la chaleur avec deux sources. Ce cycle est constitué par deux transformations adiabatiques et deux transformations isothermes.

La pompe à chaleur fonctionne avec l'air et sert à chauffer l'intérieur d'un avion volant à haute altitude. La source froide est constituée par l'air extérieur à la température $T_2 = 248 \text{ K}$.

La source chaude est l'air à l'intérieur de l'avion à la température $T_1 = 293 \text{ K}$. Dans cette partie (B) du problème,

l'air est assimilé à un gaz parfait de masse molaire équivalente $M = 29.10^{-3} \text{ kg/mol}$.

On désigne par V_A et V_B ($V_A > V_B$) les volumes de l'air aux extrémités A et B de l'isotherme T_1 et par V_C et V_D ($V_D > V_C$) les volumes de l'air aux extrémités C et D de l'isotherme T_2 .

B - 1 - a) Représenter le cycle effectué par le fluide de la pompe à chaleur dans un diagramme de CLAREYRON (on a : $V_D > V_A > V_C > V_B$).

B - 1 - b) Déterminer dans quel sens est parcouru ce diagramme.

B - 1 - c) Déterminer en fonction du travail reçu W , de T_1 et T_2 , les chaleurs Q_1 et Q_2 échangées par la pompe et les deux sources. En déduire leurs signes.

B - 2 - a) Exprimer en fonction de $V_A, V_B, V_C, V_D, T_1, T_2, m, M, R$, et $\gamma = C_P / C_V = C^{ie}$, les travaux échangés par la masse m d'air de la pompe lors des quatre transformations constituant le cycle (W_{AB}, W_{BC}, W_{CD} et W_{DA}).

B - 2 - b) Déterminer en fonction de $V_A, V_B, V_C, V_D, T_1, T_2, m, M$ et R le travail total W .

A. N : calculer W sachant que $m = 1 \text{ kg}, V_A = 1,56 \text{ m}^3, V_B = 0,84 \text{ m}^3, V_C = 1,27 \text{ m}^3, V_D = 2,37 \text{ m}^3$ et $R = 8,32 \text{ J/mol.K}$.

B - 2 - c) Calculer à l'aide des données précédentes, les quantités de chaleur Q_1 et Q_2 .

B - 2 - d) Calculer numériquement l'efficacité e_1 de cette pompe à chaleur.

C) Dans cette partie, l'air effectuant le cycle n'est pas considéré comme gaz parfait.

Le comportement de ce gaz est représenté par l'équation d'état :

$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = rT$$

Les constantes a, b , et r rapportées à 1 kg de gaz ont pour valeurs :

$$a = 14.10^3 \text{ J m}^3 \text{ k}; b = 1,1.10^{-3} \text{ m}^3; r = 286,9 \text{ J/kg.k.}$$

C - 1) Montrer que la chaleur massique à volume constant C_V peut se mettre sous la forme :

$$C_V = \frac{a}{\sqrt{T}} + f(T)$$

où $f(T)$ est une fonction de T . (Utiliser les résultats de la partie A).

C - 2) En prenant $f(T) = K = C^{\text{te}}$, montrer que l'énergie interne de l'unité de masse du gaz est de la forme :

$$U = -\frac{2a}{\sqrt{T}} + KT + K'$$

où K' est une constante.

C - 3) On suppose comme précédemment que la masse d'air effectuant le cycle de Carnot de la question B est égal à 1 kg.

C - 3 - a) Exprimer le travail W_{AB} échangé par le fluide le long de l'isotherme T_1 en fonction de V_A , V_B , T_1 , r , a et h .

C - 3 - b) Exprimer le travail W_{CD} échangé par le fluide le long de l'isotherme T_2 en fonction de V_C , V_D , T_2 , r , a et b .

C - 3 - c) Exprimer la quantité de chaleur Q_1 reçue à l'intérieur de l'avion en fonction de V_A , V_B , T_1 , r , a et b .

A. N : calculer Q_1 pour $V_A = 1,56 \text{ m}^3$; $V_B = 0,84 \text{ m}^3$ et $T_1 = 293 \text{ K}$

C - 3 - d) Exprimer la quantité de chaleur Q_2 fournie par la source froide en fonction de V_C , V_D , T_2 , r , a et b .

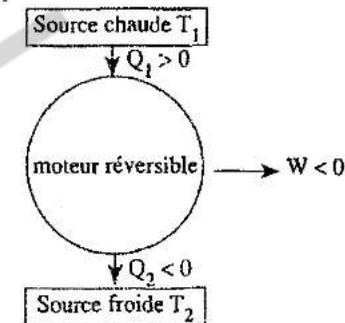
A. N : calculer Q_2 pour $V_D = 2,37 \text{ m}^3$; $V_C = 1,27 \text{ m}^3$ et $T_2 = 248 \text{ K}$.

C - 3 - e) Calculer le travail total W reçu au cours du cycle et l'efficacité e_2 de la pompe à chaleur, comparer e_1 et e_2 , conclure.

SOLUTIONS DES EXERCICES

S 28 1) Un moteur thermique est une machine thermique capable de produire du travail mécanique $W < 0$ en empruntant une quantité de chaleur $Q_1 > 0$ à la source chaude (de température T_1) et en restituant la quantité de chaleur $Q_2 < 0$ à la source froide (de température T_2).

a - Schéma de fonctionnement de ce moteur



b - Rendement d'un moteur

Le rendement d'un moteur est, par définition, le rapport entre la valeur absolue du travail fourni par le moteur et la chaleur reçue de la source chaude.

$$r = \left| \frac{W}{Q_1} \right|$$

Mais $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$, ce qui donne : $W + Q_1 + Q_2 = 0$

Soit

$$W = -(Q_1 + Q_2)$$

Donc

$$r = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

c - Moteur réversible, alors l'égalité de CLAUSIUS s'écrit :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Soit

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$$

D'où

$$r_{\text{rév}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

2) Si le moteur est irréversible, alors on a :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} < -\frac{T_2}{T_1}$$

Ajoutons 1 aux deux membres de cette inégalité il vient :

$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Mais

$$r_{\text{irév}} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \text{ et } r_{\text{rév}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

D'où

$$r_{\text{irév}} < r_{\text{rév}}$$

ce qui constitue le théorème de CARNOT

3) Si on change le sens de parcours du cycle, alors les signes des quantités W , Q_1 et Q_2 changent, on obtient une pompe à chaleur ou une machine frigorifique

$$W > 0, \quad Q_1 < 0 \text{ et } Q_2 > 0$$

• Pompe à chaleur :

L'efficacité de la pompe est :

$$e = -\frac{Q_1}{W}$$

Comme $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$, alors $W = -(Q_1 + Q_2)$

Donc

$$e = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = \frac{1}{1 + \frac{Q_2}{Q_1}}$$

Mais pour une pompe réversible, on a :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Soit

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$$

D'où

$$e = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

• Machine frigorifique

L'efficacité :

$$e = \frac{Q_2}{W} = -\frac{Q_2}{Q_1 + Q_2}$$

On trouve facilement que

$$e = -\frac{1}{1 + \frac{Q_1}{Q_2}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

S 29 Nous avons une mole de gaz parfait monoatomique:

$$\begin{cases} PV = RT \\ U = \frac{3}{2} RT \end{cases}$$

1) • Au point A on a :

$$P_A V_A = RT_A$$

Donc

$$T_A = \frac{P_A V_A}{R}$$

A. N. :

$$T_A = 272,79 \text{ K}$$

• Au point B : la transformation AB est isochore

$P/T = C^{\text{te}}$

Donc

$$\frac{P_A}{T_A} = \frac{P_B}{T_B}$$

Soit

$$T_B = T_A \frac{P_B}{P_A}$$

A. N :

$$T_B = 1363,95 \text{ K}$$

• Au point C : BC transformation isobare : $V/T = C^te$

Donc

$$\frac{V_B}{T_B} = \frac{V_C}{T_C}$$

Soit

$$T_C = T_B \frac{V_C}{V_B}$$

A. N :

$$T_C = 2727,9 \text{ K}$$

• Au point D : CD transformation isochore :

Soit

$$\frac{P_C}{T_C} = \frac{P_D}{T_D}$$

D'où

$$T_D = T_C \frac{P_D}{P_C}$$

A. N

$$T_D = 545,58 \text{ K}$$

2) $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$, soit $W + Q = 0$.

Donc

$$Q = -W$$

Mais

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$$

Comme AB et CD sont des transformations isochores
lors $W_{AB} = 0$ et $W_{CD} = 0$

Mais

$$\left. \begin{array}{l} W_{BC} = -P_B(V_C - V_B) \\ W_{DA} = -P_D(V_A - V_D) \end{array} \right\} \text{transformations isobares}$$

D'où

$$Q = P_B(V_C - V_B) + P_D(V_A - V_D)$$

A. N :

$$Q = 9078,72 \text{ J}$$

3) • Variation de l'énergie interne ΔU_{AC}

on a :

$$U_A = \frac{3}{2}RT_A, U_C = \frac{3}{2}RT_C$$

Donc

$$\Delta U_{AC} = \frac{3}{2}R(T_C - T_A)$$

A. N :

$$\Delta U_{AC} = 30640 \text{ J}$$

4) La quantité de chaleur Q_{BC}

On applique le 1^{er} principe à cette transformation

$$\Delta U_{BC} = Q_{BC} + W_{BC}$$

Donc

$$Q_{BC} = \Delta U_{BC} - W_{BC}$$

Mais

$$\begin{cases} \Delta U_{BC} = \frac{3}{2}R(T_C - T_B) \\ W_{BC} = -P_B(V_C - V_B) \end{cases}$$

D'où

$$Q_{BC} = \frac{3}{2}R(T_C - T_B) + P_B(V_C - V_B)$$

A. N :

$$Q_{BC} = 28370,5 \text{ J}$$

5) • Variation de l'entropie ΔS_{AB}

AB est une transformation réversible, alors

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Mais

$$dU = \delta Q + \delta W, \text{ alors } \delta Q = dU - \delta W$$

Comme la transformation est isochore alors $\delta W = 0$

Soit

$$\delta Q = dU = \frac{3}{2} R dT$$

D'où

$$\Delta S_{AB} = \frac{3}{2} R \log \frac{T_B}{T_A} = \frac{3}{2} R \log 5 \quad \text{car} \quad \frac{T_B}{T_A} = 5$$

A. N :

$$\Delta S_{AB} = 20,09 \text{ J / K}$$

• Variation de l'entropie ΔS_{BC}

BC est une transformation réversible, alors

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Mais

$$\delta Q = dU - \delta W$$

Comme

$$\begin{cases} \delta W = -P dV \\ dU = \frac{3}{2} R dT \end{cases}$$

alors

$$\delta Q = \frac{3}{2} R dT + P dV$$

Donc

$$dS = \frac{3}{2} R dT + \frac{P}{T} dV$$

Or

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{V}$$

alors

$$dS = \frac{3}{2} R \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

D'où

$$\Delta S_{BC} = \frac{3}{2} R \log \frac{T_C}{T_B} + R \log \frac{V_C}{V_B}$$

$$\text{Comme} \quad \frac{T_C}{T_B} = 2 \quad \text{et} \quad \frac{V_C}{V_B} = 2$$

Alors

$$\Delta S_{BC} = \frac{5}{2} R \log 2$$

A. N :

$$\Delta S_{BC} = 14,42 \text{ J / K}$$

S 30

a - Compression adiabatique AB :

$$P V^\gamma = C^{te}$$

• Calcul de la pression P_B :

on a :

$$P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma$$

Soit

$$P_B = P_A \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^\gamma$$

Comme $\frac{V_A}{V_B} = a$ alors $P_B = P_A a^\gamma$

• Calcul de la température T_B

on a :

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$$

Donc

$$T_B = T_A \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^{\gamma-1} = T_A a^{\gamma-1}$$

b - calcul de T_C

on a :

$$\left. \begin{array}{l} P_C V_C = n R T_C \\ P_B V_B = n R T_B \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{T_C}{T_B} = \frac{P_C V_C}{P_B V_B}$$

Comme

$P_C = P_B \cdot \frac{V_C}{V_B} = d$ et $T_B = T_A a^{\gamma-1}$, alors $T_C = T_A a^{\gamma-1} d$

c - • Détente adiabatique suivi d'une détente isochore

• Calcul de la pression P_D

on a :

$$P_C V_C^\gamma = P_D V_D^\gamma$$

Alors

$$P_D = P_C \left(\frac{V_C}{V_D} \right)^\gamma$$

Comme

$$P_C = P_B = P_A a^\gamma ; V_D = V_A, V_C = V_B d$$

Donc

$$P_D = P_A a^\gamma \left(\frac{V_B}{V_A} d \right)^\gamma$$

Mais

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{1}{a}$$

D'où

$$P_D = P_A d^\gamma$$

• Calcul de la température T_D

DA transformation isochore alors

$$\frac{P}{T} = C^e$$

Soit

$$\frac{P_D}{T_D} = \frac{P_A}{T_A}$$

Ou bien

$$T_D = T_A \frac{P_D}{P_A}$$

Mais

$$P_D = P_A d^\gamma$$

D'où

$$T_D = T_A d^\gamma$$

1) • AB est une compression adiabatique donc $V_A > V_B$:

$$P_B > P_A$$

- BC est une détente isobare donc $V_C > V_B$; $P_B = P_C$
- CD est une détente adiabatique donc $V_D > V_C$;

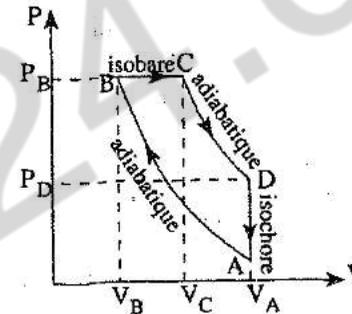
$$P_C > P_D$$

- DA est une détente isochore donc $V_D = V_A$; $P_D > P_A$

En résumé :

$$V_A = V_D > V_C > V_B$$

$$P_B = P_C > P_D > P_A$$



2) Variation d'énergie interne ΔU_{DA}

DA transformation isochore $W_{DA} = 0$

$$\text{Donc } \Delta U_{DA} = Q_{DA} = C_V (T_A - T_D)$$

Comme

$$T_D = T_A d^\gamma$$

Alors

$$\Delta U_{DA} = C_V T_A (1 - d^\gamma)$$

3) Variation d'enthalpie ΔH_{BC}

BC transformation isobare

$$\Delta H_{BC} = C_P (T_C - T_B)$$

Mais

$$T_C = T_A a^{\gamma-1} d ; T_B = T_A a^{\gamma-1} ; C_P = \gamma C_V$$

D'où

$$\Delta H_{BC} = \gamma C_V T_A a^{\gamma-1} (d - 1)$$

$$4) \Delta U_{\text{cycle}} = 0$$

Soit

$$W + Q_{BC} + Q_{DA} = 0$$

Donc

$$W = -(Q_{BC} + Q_{DA})$$

Mais

$$\begin{cases} Q_{BC} = \Delta H_{BC} & (\text{transformation isobare}) \\ Q_{DA} = \Delta U_{DA} & (\text{transformation isochore}) \end{cases}$$

Donc

$$W = -(\Delta H_{BC} + \Delta U_{DA})$$

D'où

$$W = -C_C T_A \left(\gamma a^{\gamma-1} (d-1) + 1 - d^{\gamma} \right)$$

5) Rendement : ce cycle est moteur, son rendement est :

$$\rho = 1 - \frac{W}{Q_{BC}}$$

Où W est le travail total développé au cours du cycle.

$Q_{BC} > 0$ quantité de chaleur fournie par la source chaude.

Compte tenu de l'expression de W et de Q_{BC} , il vient

$$\rho = 1 - \frac{1 - d^{\gamma} - 1}{\gamma a^{\gamma-1} (d-1)}$$

A. N :

$$\rho = 0,44$$

S 31 Une mole de gaz parfait se détend de V_0 à $2V_0$

a - Transformation isobare : $P = \text{constante}$

L'état initial $(P_0, V_0, T_0) \rightarrow$ état final $(P_0, 2V_0, T_1)$

$$\text{on a : } \frac{V}{T} = C^{\text{e}}$$

ou bien

$$\frac{V_0}{T_0} = \frac{2V_0}{T_1}$$

Soit

$$T_1 = 2T_0$$

• La quantité de chaleur

on a : $\delta Q = C_p dT$ Soit $Q_1 = C_p (T_1 - T_0)$

$$Q_1 = C_p T_0$$

Mais $C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$ (voir la solution de la question c/ de

l'exercice n° 20)

D'où

$$Q_1 = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} T_0$$

• Le travail

on a : $\delta W = -P dV$

Comme $P = P_0 = \text{constante}$, alors $\delta W = -P_0 dV$

Donc $W_1 = -P_0 (2V_0 - V_0) = -P_0 V_0$

Soit $W_1 = -R T_0$

• Variation de l'entropie, la transformation est réversible, alors

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_p}{T} dT$$

Soit

$$\Delta S_1 = C_p \lg \frac{T_1}{T_0}$$

Mais

$$C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad \frac{T_1}{T_0} = 2$$

D'où

$$\Delta S_1 = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \lg 2$$

b - transformation isotherme réversible : $T = T_0$

L'état initial $(P_0, V_0, T_0) \rightarrow$ L'état final $(P_2, 2V_0, T_0)$

• Le travail

On a :

$$\delta W = -P dV$$

Mais

$$PV = P_0 V_0 \text{ soit } P = \frac{P_0 V_0}{V} = \frac{RT_0}{V}$$

$$W_2 = - \int_{V_0}^{2V_0} RT \frac{dV}{V} = -RT_0 \log 2$$

• La chaleur

on a :

$$\Delta U_2 = 0 \text{ (isotherme)}$$

Soit

$$W_2 + Q_2 = 0$$

D'où

$$Q_2 = -W_2 = RT_0 \log 2$$

• Variation de l'entropie

on a :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q}{T_0}$$

D'où

$$\Delta S = \frac{Q_2}{T_0} = R \log 2$$

c - transformation adiabatique

L'état initial $(P_0, V_0, T_0) \rightarrow$ état final $(P_3, 2V_0, T_3)$

• La chaleur

on a :

$$\delta Q = 0 \text{ soit } Q_3 = 0$$

• Le travail

1^{er} principe donne :

$$dU = \delta W = C_V dT$$

$$W_3 = C_V (T_3 - T_0)$$

Mais

$$T_3 V_3^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1} \text{ soit } T_3 = T_0 \left(\frac{V_0}{V_3} \right)^{\gamma-1}$$

Comme

$$V_3 = 2V_0 \text{ alors } T_3 = T_0 \cdot 2^{1-\gamma} \text{ et } C_V = \frac{R}{\gamma-1}$$

D'où

$$w_3 = \frac{RT_0}{\gamma-1} (2^{1-\gamma} - 1)$$

• Variation de l'entropie

on a :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Comme $\delta Q = 0$, alors $dS = 0$

Soit $\Delta S_3 = 0$

S 32 1) On a :

$$\begin{cases} dP = \frac{R}{V-b} dT + \left(\frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2} \right) dV \\ dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV \end{cases}$$

dP est une différentielle totale exacte si :

$$\frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 P}{\partial V \partial T}$$

Avec :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{P}{V-b} \text{ et } \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2}$$

Calculons

$$\frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V} \text{ et } \frac{\partial^2 P}{\partial V \partial T}$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{R}{V-b} \right) = -\frac{R}{(V-b)^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2} \right) = -\frac{R}{(V-b)^2}$$

Donc dP est une différentielle totale exacte.

2) A volume constant on a :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{R}{V-b}$$

Soit

$$dP = \frac{R dT}{V-b}$$

Donc

$$P = \frac{RT}{V-b} + f(V) \quad (1)$$

Mais

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2} \quad (2)$$

Dérivons (1) par rapport à V

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{df}{dV} \quad (3)$$

De (2) et (3) il vient :

$$\frac{df}{dV} = \frac{2a}{V^3} \quad \text{soit} \quad df = 2a \frac{dV}{V^3}$$

Donc

$$f(V) = -\frac{a}{V^2} + C$$

D'où

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} + C$$

Quand $P \rightarrow 0$, $V \rightarrow \infty$ alors on a $PV \rightarrow RT$ ce qui fait tendre C vers 0

D'où

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (4)$$

3) • Coefficient de dilatation isobare :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

on a :

$$dP = \frac{R}{V-b} dT + \left(\frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2}\right) dV$$

A pression constante on a $dP = 0$

Donc

$$\frac{dV}{dT} = -\frac{\frac{R}{V-b}}{\frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2}} = \frac{RV^3(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

D'où

$$\alpha = \frac{RV^2(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}$$

• Coefficient d'augmentation de pression isobare

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Comme

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$$

alors

$$\beta = \frac{R}{P(V-b)} = \frac{RV^2}{RTV^2 - a(V-b)}$$

• coefficient de compressibilité isotherme χ

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

Utilisant l'identité de REECH que nous avons vu sous la forme

$$\frac{\alpha}{\beta\chi} = P$$

Donc

$$\chi = \frac{1}{P} \cdot \frac{\alpha}{\beta} = \frac{V^2(V-b)^2}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}$$

4) Le premier principe

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

Avec

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

$$\delta W = -P dV$$

Donc

$$dU = MC_V dT + (l - P) dV$$

Or

$$l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}$$

Soit

$$l = \frac{RT}{V-b} = P + \frac{a}{V^2}$$

D'où

$$dU = MC_V dT + \frac{a}{V^2} dV$$

5)

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Avec

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = MC_V \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2}$$

dU est une différentielle totale exacte, alors

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$$

Soit

$$\frac{\partial}{\partial V} (MC_V)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{a}{V^2} \right) \right)_V = 0$$

MC_V ne dépend que de la température

6) On a :

$$MC_V = A + B T$$

a - L'expression de dU peut donc s'écrire :

$$dU = (A + B T) dT + a \frac{dV}{V^2}$$

Intégrons cette expression entre l'état 1 et l'état 2

$$U_2 - U_1 = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} (A + B T) dT + a \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2}$$

D'où

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

A. N :

$$\Delta U = 2344,58 \text{ J}$$

b - Transformation réversible

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Comme

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

alors

$$dS = MC_V \frac{dT}{T} + \frac{l}{T} dV$$

Or

$$MC_V = A + B T \quad \text{et} \quad l = \frac{RT}{V-b}$$

Donc

$$\Delta S = A \log \frac{T_2}{T_1} + B (T_2 - T_1) + R \log \frac{V_2 - b}{V_1 - b}$$

A. N :

$$\Delta S = -17,76 \text{ J/K}$$

7) Le travail d'une compression isotherme $T = T_1$

$$\delta W = -P dV$$

Mais

$$P = \frac{RT_1}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

Donc

$$\delta W = -RT_1 \frac{dV}{V-b} + a \frac{dV}{V^2}$$

D'où

$$W = -RT_1 \log \frac{V_2-b}{V_1-b} - a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

A. N :

$$W = 6728,27 \text{ J}$$

• Pour le gaz parfait associé, $a \rightarrow 0$, $b \ll V$

Donc

$$W' = -RT_1 \log \frac{V_2}{V_1}$$

A. N :

$$W' = 6804,38 \text{ J}$$

Conclusion

Dans les conditions de l'exercice, on constate que les corrections apportées par le modèle de Van der Waals sont faibles. On peut traiter le gaz comme un gaz parfait.

S 33

A - 1) Montrons que $dH = C_p dT + (h + V) dP$

Soit H l'enthalpie du système, alors

$$H = U + PV$$

Où U : énergie interne du système

P : sa pression

V : son volume

Ecrivons la différentielle de H .

$$dH = dU + d(PV)$$

Mais $dU = \delta Q + \delta W$ (1^{er} principe)

avec $\delta Q = C_p dT + h dP$ (chaleur)

$$\delta W = -PdV \text{ (travail)}$$

Donc $dH = C_p dT + h dP - P dV + V dP + P dV$

d'où $dH = C_p dT + (h + V) dP$

Montrons que :

$$dS = C_p \frac{dT}{T} + \frac{h}{T} dP$$

L'entropie élémentaire d'une transformation réversible

s'écrit : $dS = \frac{\delta Q}{T}$

Où T : température du système

Compte tenu de l'expression de δQ , on trouve :

$$dS = C_p \frac{dT}{T} + \frac{h}{T} dP$$

A - 2) • dH est une différentielle totale exacte, alors

$$\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P}$$

Comme

$$dH = C_p dT + (h + V) dP = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

Alors

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial (h + V)}{\partial T} \right)_P$$

D'où

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{①}$$

• dS est une différentielle totale exacte, alors

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 S}{\partial P \partial T}$$

Or

$$dS = C_p \frac{dT}{T} + \frac{h}{T} dP = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP$$

Alors

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{C_p}{T} \right)}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{h}{T} \right)}{\partial T} \right)_P$$

Soit

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P - \frac{h}{T^2}$$

D'où

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \cdot \frac{h}{T} \quad (2)$$

• Identifions (1) et (2), il vient

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \cdot \frac{h}{T}$$

D'où

$$h = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (3)$$

• Dérivons (3) par rapport à T, il vient :

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(-T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \right) = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P \quad (4)$$

Mettons (4) dans (1), on obtient :

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

D'où

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P$$

A - 3) on a :

$$\begin{cases} \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \\ h = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \end{cases}$$

De ces deux relations, on obtient

$$h = -\alpha VT$$

B - 1) Cette détente se fait :

- sans échange de chaleur $Q = 0$ (parois adiabatiques)

- avec échange de travail W tel que

$$W = W_1 + W_2$$

Calculons maintenant W_1 et W_2

Dans la partie 1 du tube on a :

$$W_1 = -P_1 \int_{V_1}^0 dV = P_1 V_1$$

Dans la partie 2 du tube, on a :

$$W_2 = -P_2 \int_0^{V_2} dV = -P_2 V_2$$

Donc

$$W = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

Appliquons le 1^{er} principe à cette détente

$$U_2 - U_1 = W = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

Soit

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$$

Or

$$H = U + PV, \text{ alors}$$

$$H_1 = U_1 + P_1 V_1 \text{ Enthalpie dans la partie 1}$$

$$H_2 = U_2 + P_2 V_2 \text{ Enthalpie dans la partie 2}$$

d'où $H_1 = H_2 = C^{te}$

La détente de Joule - Thomson se fait à enthalpie constante.

B - 2) D'après A - 1) on a :

$$dH = C_P dT + (h + V) dP$$

Pour une transformation élémentaire de Joule - Thomson on écrit, d'après B - 1), que $dH = 0$

Soit

$$C_P dT + (h + V) dP = 0$$

Donc

$$\mu = \frac{dT}{dP} = -\frac{h + V}{C_P}$$

Mais, d'après A - 3) on a :

$$h = -\alpha VT$$

D'où

$$\mu = -\frac{V}{C_P} (1 - \alpha T)$$

B - 3) Gaz parfait : $PV = RT$ (une mole)

a - Calcul de α

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \left(\frac{RT}{P} \right)}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{PV} = \frac{1}{T}$$

• Calcul de h

on a :

$$h = -\alpha VT = -\frac{1}{T} VT = -V$$

b - on a :

$$\mu = -\frac{V}{C_P} (1 - \alpha T)$$

Comme

$$\alpha = \frac{1}{T}, \text{ alors } \mu = 0$$

Or

$$\mu = \frac{dT}{dP} = 0 \text{ ce qui donne } dT = 0$$

ou bien

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 0$$

d'où

$$T_1 = T_2$$

La détente de Joule - Thomson pour un gaz parfait se fait à température constante.

B - 4) Si le gaz est quelconque, alors

Comme :

$$\mu = \frac{dT}{dP} = -\frac{V}{C_P} (\alpha T - 1)$$

Mais $dP < 0$ (détente)

Si $\mu > 0$ c.à.d $\alpha T > 1$ alors $dT < 0$ refroidissement

Si $\mu < 0$ c.à.d $\alpha T < 1$ alors $dT > 0$ échauffement

c - Une mole de gaz d'équation d'état :

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

C - 1) Calcul de α : voir la solution 3°) de l'exercice n°32

$$\alpha = \frac{RV^2(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}$$

C - 2) Calculons l'expression de μ

Nous avons vu (B - 2) que :

$$\mu = \frac{V}{C_P} (\alpha T - 1)$$

Compte tenu de l'expression de α , μ peut s'écrire :

$$\mu = \frac{V}{C_P} \left(\frac{RTV^2(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2} - 1 \right)$$

La température d'inversion T_i est obtenue lorsque $\mu = 0$
c'est à dire :

$$\frac{RT_i^2(V-b)}{RT_i^3 - 2a(V-b)^2} - 1 = 0$$

Soit

$$T_i = \frac{2a(V-b)^2}{RbV^2}$$

C - 3) Nous avons vu que si $\alpha T > 1$, on a un refroidissement

Donc

$$\alpha T = \frac{RTV^2(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2} > 1$$

Soit

$$T < \frac{2a(V-b)^2}{RbV^2} = T_i$$

Si $b \ll V$ alors on néglige b devant V et on obtient

$$T_i \approx \frac{2a}{Rb} = C^e$$

S 34 A) on a :

$$\begin{cases} dU = C_V dT + (1 - P) dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \\ dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{dV}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \end{cases}$$

A - 1) dU est une différentielle totale exacte, alors

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \text{ soit } \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial(1 - P)}{\partial T}\right)_V$$

D'où

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial 1}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (1)$$

A - 2) dS est une différentielle totale exacte, alors

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \text{ soit } \left(\frac{\partial\left(\frac{C_V}{T}\right)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}{\partial T}\right)_V$$

Donc

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial 1}{\partial T}\right)_V - \frac{1}{T^2}$$

D'où

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial 1}{\partial T}\right)_V - \frac{1}{T} \quad (2)$$

A - 3) • Identifions (1) et (2), on obtient

$$\left(\frac{\partial 1}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial 1}{\partial T}\right)_V - \frac{1}{T}$$

D'où

$$1 = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

• Dérivons cette dernière relation par rapport à T , à volume constant

$$\left(\frac{\partial 1}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right)}{\partial T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \quad (3)$$

Mettons (3) dans (1), on obtient :

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

D'où

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

B) Nous avons une pompe à chaleur qui fonctionne selon le cycle de CARNOT. Cette machine travaille avec l'air supposé parfait.

B - 1 - a) on a : $V_A > V_B$ et AB est une transformation isotherme de température T_1 , alors $P_A V_A = P_B V_B$

$$\frac{P_B}{P_A} = \frac{V_A}{V_B} > 1$$

donc $P_B > P_A$

On a aussi $V_D > V_C$ et CD est une transformation isotherme à température T_2 , alors $P_C V_C = P_D V_D$

$$\frac{P_C}{P_D} = \frac{V_D}{V_C} > 1$$

donc $P_C > P_D$

Comme $T_1 > T_2$ cela signifie que $P_B V_B > P_C V_C$

Or $\frac{V_C}{V_B} > 1$, alors $P_B > P_C$

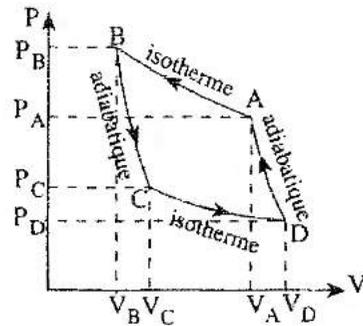
En résumé

on a :

$$V_D > V_A > V_C > V_B$$

$$P_B > P_A; P_C > P_D \text{ et } P_B > P_C$$

On représente le cycle dans le diagramme $P = f(V)$



B - 1 - b) Le cycle est parcouru dans le sens trigonométrique $\Rightarrow W > 0$

B - 1 - c) On a : $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$ (1^{er} principe)

Soit $W + Q_1 + Q_2 = 0$

Le cycle est réversible on a : $\Delta S_{\text{cycle}} = 0$ (2^{ème} principe)

Soit

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

De ces deux relations, on obtient

$$Q_1 = W \frac{T_1}{T_2 - T_1} < 0$$

$$Q_2 = W \frac{T_2}{T_1 - T_2} > 0$$

B - 2 - a) Les travaux échangés

• Le travail W_{AB}

$$\delta W = -P dV$$

Comme AB est une transformation isotherme

$$PV = P_A V_B = nRT_1 = \frac{m}{M} RT_1$$

$$W_{AB} = -P_A V_A \log \frac{V_B}{V_A}$$

d'où

$$W_{AB} = -\frac{m}{M} RT_1 \log \frac{V_B}{V_A}$$

• Le travail W_{BC}

$$\delta W = -P dV$$

Mais BC est une transformation adiabatique :

$$PV^\gamma = P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma$$

$$W_{BC} = \frac{P_C V_C - P_B V_B}{\gamma - 1}$$

Ou bien

$$W_{BC} = \frac{mR}{M(\gamma - 1)} (T_2 - T_1)$$

• Le travail W_{CD} : CD transformation isotherme, alors :

$$W_{CD} = -\frac{m}{M} RT_2 \log \frac{V_D}{V_C}$$

• Le travail W_{DA} : DA transformation adiabatique :

$$W_{DA} = \frac{mR}{M(\gamma - 1)} (T_1 - T_2)$$

B - 2 - b) On a : $W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$

Or $W_{BC} + W_{DA} = 0$, $W = W_{AB} + W_{CD}$

Donc

$$W = -\frac{m}{M} R \left[T_1 \log \frac{V_B}{V_A} + T_2 \log \frac{V_D}{V_C} \right]$$

A. N :

$$W = 7648,1 \text{ J}$$

B - 2 - c) • Calcul de Q_1

on a vu que :

$$Q_1 = W \cdot \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

A. N :

$$Q_1 = -49797,6 \text{ J}$$

• Calcul de Q_2

on a vu que :

$$Q_2 = W \cdot \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

A. N :

$$Q_2 = 42149,5 \text{ J}$$

B - 2 - d) L'efficacité de la machine

On définit l'efficacité e_1 d'une pompe à chaleur par :

$$e_1 = -\frac{Q_1}{W}$$

A. N :

$$e_1 = 6,51$$

C - L'équation d'état de l'air est :

$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = rT$$

C - 1) on a :

$$P = \frac{rT}{V - b} - \frac{a}{TV^2}$$

On a trouvé (A - 3) que :

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

Mais

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{r}{V - b} + \frac{a}{T^2 V^2} \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = -\frac{2a}{T^3 V^2} \end{cases}$$

Donc

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = -\frac{2a}{T^2 V^2}$$

A $T = C^{te}$

$$\frac{dC_V}{dV} = -\frac{2a}{T^2 V^2} \text{ soit } C_V = -\frac{2a}{T^2} \int \frac{dV}{V^2}$$

d'où

$$C_V = \frac{2a}{T^2 V} + f(T)$$

$f(T)$ est la constante d'intégration.

Puisque l'on a intégré à $T = C^{te}$, alors la constante d'intégration dépend de la température.

C - 2) On prend $f(T) = K = C^{te}$

Calculons l'énergie interne du gaz. On a trouvé que :

$$dU = C_V dT + (1 - P) dV$$

Comme

$$C_V = \frac{2a}{T^2 V} + K \quad \text{et} \quad 1 = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{rT}{V - b} + \frac{a}{TV^2}$$

$$1 - P = \frac{2a}{TV^2}$$

Donc

$$dU = \left(\frac{2a}{T^2 V} + K\right) dT + \frac{2a}{TV^2} dV$$

Or

$$d\left(\frac{-2a}{TV}\right) = \frac{2a}{T^2 V} dT + \frac{2a}{TV^2} dV$$

$$dU = d\left(\frac{-2a}{TV}\right) + K dT = d\left(\frac{-2a}{TV} + k\right)$$

D'où

$$U = -\frac{2a}{TV} + KT + K'$$

c - 3 - a) Le travail W_{AB}

On a :

$$\delta W = -P dV$$

Or

$$P = \frac{rT}{V - b} - \frac{a}{TV^2}$$

AB est une transformation isotherme, donc $T = T_1$

Donc

$$\delta W = -\frac{rT_1}{V - b} dV + \frac{a}{TV^2} dV$$

Soit

$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} \frac{rT_1}{V-b} dV + \int_{V_A}^{V_B} \frac{a}{T_1 V^2} dV$$

D'où

$$W_{AB} = rT_1 \log \frac{V_B - b}{V_A - b} + \frac{a}{T_1} \left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_B} \right)$$

C - 3 - b) De même on calcule W_{CD} et on trouve

$$W_{CD} = rT_2 \log \frac{V_D - b}{V_C - b} + \frac{a}{T_2} \left(\frac{1}{V_C} - \frac{1}{V_D} \right)$$

C - 3 - c) Calcul de Q_1

On a $\Delta U_{AB} = Q_1 + W_{AB}$

Donc $Q_1 = \Delta U_{AB} - W_{AB}$

Or

$$\Delta U_{AB} = -\frac{2a}{T_1} \left(\frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_A} \right)$$

$$Q_1 = -\frac{2a}{T_1} \left(\frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_A} \right) - rT_1 \log \frac{V_B - b}{V_A - b} - \frac{a}{T_1} \left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_B} \right)$$

D'où

$$Q_1 = rT_1 \log \frac{V_B - b}{V_A - b} + \frac{a}{T_1} \left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_B} \right)$$

A. N :

$$Q_1 = -52114,6 \text{ J}$$

C - 3 - d) De même on trouve que :

$$Q_2 = rT_2 \log \frac{V_D - b}{V_C - b} + \frac{a}{T_2} \left(\frac{1}{V_C} - \frac{1}{V_D} \right)$$

A. N :

$$Q_2 = 44438,6 \text{ J}$$

C - 3 - e) • Le travail total W

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0 \text{ soit } W + Q_1 + Q_2 = 0$$

D'où $W = -(Q_1 + Q_2)$

A. N :

$$W = 7676 \text{ J}$$

• 1'efficacité e_2

$$e_2 = \frac{Q_1}{W}$$

A. N :

$$e_2 \approx 6,79$$

Conclusion : on constate que $e_1 \neq e_2$, donc les corrections apportées à ce gaz sont inutiles c.à.d. le modèle du gaz parfait est satisfaisant.