

TRAVAUX DIRIGES DE THERMODYNAMIQUE

SERIE N°1

Exercice 1 :

On considère une transformation réversible d'un gaz parfait. Au cours d'une étape élémentaire, l'énergie interne du gaz varie de dU ; il reçoit le travail élémentaire δW et la chaleur élémentaire δQ .

a) Exprimer dU et δW et en déduire δQ .

b) Montrer que δQ n'est pas une différentielle totale exacte et que par conséquent il n'existe pas de fonction chaleur.

Exercice 2 :

Un gaz parfait est contenu dans un cylindre fermé par un piston. On suppose que les parois du cylindre et du piston sont infiniment perméables à la chaleur de manière que les transformations étudiées soient isothermes. Les conditions initiales sont P_0, V_0, T_0 .

1) On comprime le gaz de manière réversible de P_0 à P_1 . Calculer le travail W_1 échangé au cours de l'opération. Quel est le travail W'_1 échangé par le gaz lorsqu'il se détend de manière réversible de P_1 à P_0 . Comparer W_1 et W'_1 (signe et valeur).

2) On comprime le gaz de manière irréversible de P_0 à P_1 en appliquant brutalement sur la face extérieure du piston la pression P_1 . Calculer le travail W_2 échangé au cours de cette opération. Quel est le travail W'_2 échangé par le gaz lorsqu'il se détend de P_1 à P_0 , en laissant agir la pression P_0 sur la face extérieure du piston. Comparer W_2 et W'_2 . Comparer W_1 et W_2 . On prendra $P_0 = 1 \text{ atm}$ $P_1 = 10 \text{ atm}$.

Exercice 3: Moteur de Stirling.

Le moteur de Stirling a été développé en 1816 par Robert Stirling. La machine est constituée d'une quantité de gaz idéal circulant à l'aide d'un piston entre deux réservoirs thermiques (un réservoir chaud et un réservoir froid). Ce moteur est décrit par un cycle thermodynamique en quatre états A, B, C, D où les états sont caractérisés par les variables P, V, T, U, S (Pression, Volume, Température, Energie interne et Entropie). Le cycle est donné par:

- ✓ AB détente isotherme à la température chaude T_1
- BC refroidissement isochore au volume V_2
- CD compression isotherme à la température froide T_2
- ✓ DA réchauffement isochore au volume V_1

1) Schématiser le cycle dans un diagramme (P, V)

2) Calculer la chaleur fournie à la machine pendant un cycle complet ainsi que le travail effectué par la machine. (Nous utiliserons entre autre l'équation du gaz parfait).

3) Sachant que $Q_D^A \ll Q_A^B$, Montrer que le rendement du moteur Stirling est donné par: $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$.

4) Déterminer la variation d'entropie $\Delta S = S_{final} - S_{initial}$ pour chaque étape du cycle. Quel est le changement total de l'entropie ΔS_{total} pendant un cycle complet ? Schématiser qualitativement le cycle dans un digramme (T, S).

Exercice 4 :

On étudie le chauffage d'une école pendant une journée d'hiver. On suppose qu'à chaque instant l'école est à la même température T. Soit C la capacité thermique de l'école. On suppose que la chaleur perdue par l'école à cause des fuites thermiques à travers les murs, le toit, etc... pendant la durée dt est $\delta Q_{perdue} = aC (T - T_{ext})dt$, a étant une constante positive. Application numérique: $T_{ext} = 263K$; $C = 7,6 \times 10^7 J.K^{-1}$; $a = 7,9 \times 10^{-5} S^{-1}$.

a) On arrête le chauffage de l'école à la date $t=0$, la température étant $T_1 = 293K$. Calculer la température T de l'école au bout de trois heures.

b) On suppose maintenant qu'à $t=0$, la température est $T_0 = 275K$ et le chauffage de l'école commence à fonctionner. Les radiateurs dégagent une puissance thermique $P = 210kW$ constante. Calculer le temps t_2 au bout duquel la température de l'école atteint la valeur $T_2 = 293K$.

Exercice 5 : Soit un moteur thermique qui fonctionne réversiblement entre trois sources de températures T_1, T_2 et T_3 ($T_3 < T_2 < T_1$). L'agent thermique, assimilé à un gaz parfait, qui permet l'échange de chaleur avec ces différentes sources, décrit le cycle moteur ABCDEFA, de la façon suivante :

- Compression isotherme de l'état A (P_A, V_A, T_3) à l'état B (P_B, V_B, T_3)
- Compression adiabatique de l'état B à l'état C (P_C, V_C, T_1)
- Détente isotherme de l'état C à l'état D (P_D, V_D, T_1)
- Détente adiabatique de l'état D à l'état E (P_E, V_E, T_2)
- Compression isotherme de l'état E à l'état F ($P_F, V_F > V_B, T_2$)
- Détente adiabatique de l'état F à l'état A

1°) a- Tracer l'allure du cycle dans un diagramme (P, V).

b- A quoi correspond l'aire du cycle dans ce diagramme (P, V).

2°) a- Tracer l'allure du cycle dans un diagramme (T, S).

b- A quoi correspond l'aire du cycle dans ce diagramme (T, S).

3°) Quelle relation existe entre l'aire du cycle dans le diagramme (P, V) et celle dans le diagramme (T, S) ? Justifier votre réponse.

TRAVAUX DIRIGES DE THERMODYNAMIQUE 2

SERIE N°2

Exercice 1:A) Les dérivées partielles de l'énergie interne $U(S, V, N)$ pour un système ayant le nombre de moles N variable, sont données par :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T; \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -P; \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu$$

- 1) Ecrire la différentielle de U .
- 2) Etablir l'expression $U = TS - PV + \mu N$.
- 3) En déduire la relation de Gibbs Duhem : $SdT - VdP + Nd\mu = 0$

B) On définit pour ce système ayant le nombre de moles N variable, les fonctions d'états suivantes :

$$\begin{aligned} H(S, P, N) &\dots\dots\dots \rightarrow \text{ENTHALPIE.} \\ F(T, V, N) &\dots\dots\dots \rightarrow \text{ENERGIE LIBRE.} \\ G(T, P, N) &\dots\dots\dots \rightarrow \text{ENTHALPIE LIBRE.} \end{aligned}$$

- a) Calculer les différentielles de ces fonctions.
- b) En déduire les relations de Maxwell :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N}; \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}; \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} \end{aligned}$$

- c) En déduire les relations de Helmholtz :

$$\begin{aligned} U &= F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}; H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} \\ \frac{U}{T^2} &= -\left(\frac{\partial \left(\frac{F}{T}\right)}{\partial T}\right)_{V,N}; \frac{H}{T^2} = -\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P,N} \end{aligned}$$

Exercice 2 : On considère une mole d'un gaz obéissant à l'équation de Van der Waals :

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

Montrer en utilisant une relation de Maxwell que l'entropie d'une mole de ce gaz peut s'écrire :

$$S = C_V \log T + R \log(V - b) + \text{Cte},$$

La chaleur spécifique à volume constant est supposée être indépendante de la température. En déduire l'équation d'une adiabatique pour un gaz de Van der Waals.

Exercice 3 : L'équation d'état relative à une mole d'un gaz réel peut être représentée par un développement limité du produit PV,

- soit en fonction du volume du gaz : $PV = A \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots\right)$

- soit en fonction de la pression P du gaz : $PV = A(1 + B'P + C'P^2 + \dots)$.

1°) Effectuer les développements du produit PV en fonction de V, puis de P, en se limitant aux termes du second ordre, pour le gaz de Van der Waals :

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

2°) En déduire les coefficients du viriel A, B, C, B', C' en fonction de la température T et des constantes a, b, R du gaz.

Application : Calculer A, B, C, B', C' pour l'oxygène, à la température de 25°C, sachant que, pour ce gaz, les valeurs expérimentales des coefficients de l'équation de Van der Waals sont : A = 0,14 S.I ; b = 3,22.10⁻⁵ S.I ; R = 8,32 S.I.

3°) Pour des pressions peu élevées, on peut se contenter de la relation approchée $PV = A(1 + B'P)$. Déterminer la température de Boyle-Mariotte T_M de l'oxygène, température pour laquelle l'isotherme PV = f(P) est, comme pour un gaz parfait, horizontale. Ecrire les équations des isothermes pour les températures T = T_M - 50K et T = T_M + 50K. Faire une représentation graphique.

Exercice 4 : L'équation d'état d'une mole d'une matière considéré comme un fluide de Van der Waals est :

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

a et b sont deux constantes caractéristiques du fluide étudié. a=122 ; b=10⁻⁴ SI. L'énergie interne d'une mole de fluide est :

$$U(T, V) = C_V T - \frac{a}{V}$$

C_V est la capacité calorifique molaire du fluide, considéré comme une constante.

1°) Déterminer les unités de a et b dans le SI.

2°) Quelle est l'interprétation physique de a et b ?

- 3°) On assimile les particules du fluide à des sphères de rayon r . Donner l'ordre de grandeur de r . ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ /mole = nombre d'Avogadro).
- 4°) Montrer que l'entropie d'une mole de fluide $S(T, V) = C_V \log T + R \log(V-b) + \text{Cte}$.
- 5°) On réalise une transformation adiabatique réversible conduisant une mole du fluide de l'état ($T_0 = 300\text{K}$; $V_0 = 0,02\text{m}^3$) à l'état (T_1 ; $2V_0$). Déterminer T_1 en fonction de T_0 , V_0 , b , R et C_V . On mesure expérimentalement $T_1 = 230\text{K}$; en déduire C_V .
- 6°) Quelle est à priori la structure moléculaire des particules du fluide étudié ?
- 7°) Déterminer le travail reçu par le fluide lors de cette transformation, en fonction de T_1 , T_0 , V_0 , a et C_V . Faire le calcul.

FIN

TRAVAUX DIRIGES DE THERMODYNAMIQUE2
SERIE N° 3

Exercice 1: On considère un corps pur pouvant exister sous deux phases, liquide et vapeur. On note g_L et g_V les enthalpies libres molaires respectives dans ces deux phases.

1°) De la relation de Clapeyron, déduire le signe de la pente de la courbe de pression de vapeur saturante $P_s = f(T)$. Tracer l'allure de cette courbe.

2°) a- Montrer, qu'à température T fixée, $(g_V - g_L)$ croît avec la pression P .

b- À la température T_0 la pression d'équilibre est P_0 . Si à cette même température T_0 la pression P est supérieure à P_0 a-t-on du liquide ou de la vapeur ?

3°) a- Montrer, qu'à pression P fixée, $(g_V - g_L)$ décroît quand T croît.

b- À la pression P_0 la température d'équilibre est T_0 . Si à cette même pression P_0 la température est inférieure à T_0 a-t-on du liquide ou de la vapeur ?

4°) A partir des résultats précédents indiquer dans le diagramme (T,P) , où a été tracée la courbe de pression de vapeur saturante $P_s = f(T)$, la région d'existence du liquide et celle de la vapeur.

Exercice2:

1°) Ecrire les conditions d'équilibre de deux phases d'un corps pur défini par la pression et la température. En déduire la formule de Clapeyron exprimant la chaleur latente L de changement d'état.

2°) On considère l'équilibre des phases liquide-vapeur du corps. La vapeur sera assimilée à un gaz parfait (loin du point critique). Déterminer en fonction de P , T et L , le long de la courbe d'équilibre liquide-vapeur :

a- la variation $\frac{dP}{dT}$ de la pression de la vapeur saturante avec la température ;

b- la variation $\frac{dV}{dT}$ du volume de la vapeur saturante avec la température.

c- Application numérique : Quelles sont les variations de la pression et du volume d'une mole de vapeur d'eau saturante, à 100°C , sous 1 atmosphère, si l'on élève la température de 1°C ?

On donne : chaleur latente de vaporisation de l'eau (en cal/g) à la température Celsius θ : $L=607 - 0.7\theta$; $1 \text{ cal} = 4.2 \text{ J}$; constante des gaz parfait : $R= 8.32 \text{ J.mole}^{-1} . ^\circ\text{K}^{-1}$; masse molaire de l'eau : 18g .

Exercice 3: Une masse de 1kg d'eau se trouve à l'état liquide dans un thermostat à -10°C , à la pression atmosphérique. On fait cesser cet état d'équilibre métastable en ajoutant un germe de glace au système.

1°) Calculer la variation d'entropie de l'eau ;

2°) Calculer la variation d'entropie du système (thermostat + eau).

On donne :

Chaleur latente de fusion de la glace : $L = 336 \text{ J/g}$

Chaleur spécifique de l'eau : $C = 4.2 \text{ J/deg.g}$

Chaleur spécifique de la glace : $C' = 2.1 \text{ J/deg.g}$

Exercice 4: On considère 1 g d'eau initialement liquide à 100°C dont la pression est égale à sa pression de vapeur saturante $P = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. On vaporise alors l'eau de deux manières :

- 1- Processus a : l'eau est enfermée dans un récipient fermé par un piston, en contact thermique avec un thermostat à 100°C .
- 2- Processus b : l'eau est introduite rapidement dans un récipient fermé, initialement vide, de volume invariable V_v en contact thermique avec le thermostat à 100°C .

Pour chacun des processus, calculer les variations d'énergie interne, d'enthalpie, d'enthalpie libre et d'entropie de l'eau. Calculer la création totale d'entropie dans l'Univers lors du processus irréversible.

La chaleur latente de vaporisation de l'eau est, à 100°C : $L_v = 2.25 \text{ MJ/kg}$

Exercice 5: Dans une enceinte dont les parois sont parfaitement adiabatiques, on introduit à la pression atmosphérique une masse $m_1 = 0.01 \text{ kg}$ de glace à $t_1 = -8^\circ\text{C}$ et une masse $m_2 = 0.1 \text{ kg}$ d'eau liquide à $t_2 = 15^\circ\text{C}$.

1°) Décrire l'état final.

2°) Calculer la variation d'entropie totale

On donne :

Chaleur latente de fusion de la glace : $L_f = 334.4 \text{ kJ/kg}$.

Capacités thermiques massiques de la glace : $C_1 = 2.1 \text{ kJ/kg}$

Capacités thermiques massiques de l'eau liquide : $C_2 = 4.2 \text{ kJ/kg}$

Exercice 6: Dans une enceinte dont les parois sont parfaitement adiabatiques, on introduit une masse $m_1 = 0.12 \text{ kg}$ de glace à $t_1 = 0^\circ\text{C}$, une masse $m_2 = 0.26 \text{ kg}$ d'eau liquide à $t_2 = 20^\circ\text{C}$ et une masse $m_3 = 0.1 \text{ kg}$ de vapeur d'eau à $t_3 = 100^\circ\text{C}$. La pression est constante et égale à 1.013 bar .

1°) Décrire l'état final.

2°) Calculer la variation d'entropie totale.

On donne : Chaleur latente de fusion de la glace à 0°C : $L_f = 334.4 \text{ kJ/kg}$; chaleur de vaporisation de l'eau à 100°C : $L_v = 2257.2 \text{ kJ/kg}$; capacité thermique massique de l'eau liquide (supposée indépendante de la température) : $C = 4.2 \text{ kJ/kg}$.

Exercice 7: Fusion et vaporisation de l'eau. Diagramme d'équilibre

A 0°C , les chaleurs latentes de fusion et de vaporisation de l'eau sont respectivement :

$L_f = 335 \text{ kJ/kg}$ et $L_v = 2375 \text{ kJ/kg}$. La température et la pression au point triple sont :

$\theta = 0.01^{\circ}\text{C} \approx 0^{\circ}\text{C}$ et $P_0 = 4.6 \text{ mm}$ de mercure. On donne :

- masse volumique de l'eau liquide : $\rho_l = 1 \text{ kg/l}$;
- densité de la glace : $d = 0.915$;
- densité de la vapeur d'eau : $d' = 0.625$;
- masse volumique de l'air : $a_0 = 1.3 \text{ g/l}$.

1°) Calculer, au point triple, les pentes des trois courbes de fusion, de vaporisation et de sublimation de l'eau, dans le diagramme (P,T) en $\text{atm}/^{\circ}\text{K}$.

2°) Ecrire les équations de la courbe de fusion (assimilée à une droite) et de la courbe de vaporisation (d'équation $P = a.e^{\frac{b}{T}}$). On rappelle qu'à 100°C , la pression de vapeur saturante de l'eau est 1 atmosphère.

Représenter les états d'équilibres de l'eau dans le diagramme (P, T).

3°) On considère de la glace, prise à -0.5°C sous 100mm de mercure. On opère une compression isotherme. Calculer la pression à partir de laquelle la glace commence à fondre.

4°) a- On opère un échauffement isobare à la pression de 100 mm de mercure, sur de la glace prise à -0.5°C . Déterminer à quelles températures se produiront la fusion et la vaporisation.

b- Que se passe-t-il si l'échauffement isobare a lieu à une pression inférieure à P_0 ?

Fin

TD de thermodynamique

serie 01:

Ex 18

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

$$\delta W = -P dV$$

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

pour un gaz parfait $P = P$

$$dU = -P dV + c_v dT + P dV$$

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

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

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

si δQ DTE

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Gaz parfait: $PV = nRT$

$$\rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V}$$

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial V} \right)_T = \frac{nR}{V}$$

$$g.p \rightarrow c_v = c_k \Rightarrow 0 = \frac{nR}{V}$$

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

$$PV = nRT$$

$$V dP + P dV = nR dT$$

$$dT = \frac{P}{nR} dV + \frac{V}{nR} dP$$

$$\delta Q = \left(\frac{c_v}{nR} + 1 \right) dV + \left(c_v \frac{V}{nR} \right) dP$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial P} \left[\left(\frac{c_v}{nR} + 1 \right) V \right] \right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{c_v V}{nR} \right] \right)_P$$

$$c_v = c_k$$

$$\frac{c_v}{nR} + 1 \neq \frac{c_v}{nR}$$

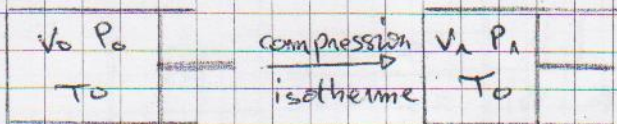
$\rightarrow \delta Q$ n'est pas une différentielle totale exacte

$$\frac{c_v}{nR} + 1 = \frac{c_v + nR}{nR} = \frac{c_p}{nR}$$

$$\rightarrow \frac{c_p}{nR} \neq \frac{c_v}{nR}$$

Ex 28

① compression



$$(P_0, V_0, T_0) \rightarrow (P_1, V_1, T_0)$$

$$G.P.: PV = V_0 P_0 = P_1 V_1 = nRT_0$$

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

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

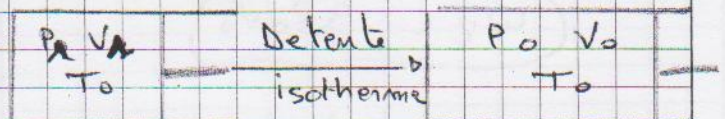
$$W_1 = -P_0 V_0 \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} = -P_0 V_0 \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right)$$

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

$$W_1 = + P_0 V_0 \ln \left(\frac{P_1}{P_0} \right)$$

$$W_1 = 2,3 P_0 V_0$$

détente



$$PV = \text{cst} \rightarrow d(PV) = 0$$

$$P dV = -V dP$$

$$\delta W = -P dV = V dP$$

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

$$\delta W = P_0 V_0 \frac{dP}{P}$$

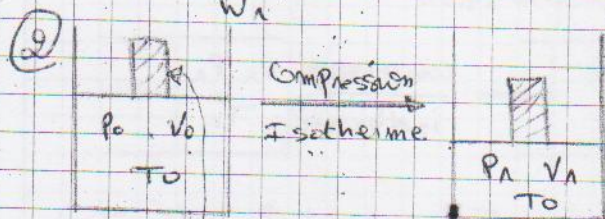
$$W'_1 = P_0 V_0 \ln\left(\frac{P_0}{P_1}\right)$$

$$W'_1 = -P_0 V_0 \ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right)$$

$$= -W_1$$

$$W'_1 = -2,3 \ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right)$$

$$\rightarrow \frac{W'_1}{W_1} = -1$$



$T_0, P_{ext} = P_1$

(P_1, V_0, T_0) $\xrightarrow{\text{Irreversible}}$ (P_1, V_1, T_0)

$$\delta W = -P_{ext} dV$$

$$\delta W = -P_1 dV$$

$$W_2 = -P_1 \int_{V_0}^{V_1} dV$$

$$= -P_1 (V_1 - V_0)$$

$$= -P_1 V_1 \left(1 - \frac{V_0}{V_1}\right)$$

$$W_2 = -P_0 V_0 \left(1 - \frac{P_1}{P_0}\right)$$

$$= -P_0 V_0 \left(1 - \frac{10}{20}\right)$$

$$W_2 = 9 P_0 V_0$$

Detente



(P_1, V_1, T_0) $\xrightarrow{\text{Detente irreversible}}$ (P_0, V_0, T_0)

$$\delta W = -P_{ext} dV = -P_0 dV$$

$$W'_2 = -P_0 (V_0 - V_1)$$

$$= -P_0 V_0 \left(1 - \frac{V_1}{V_0}\right)$$

$$W'_2 = -P_0 V_0 \left(1 - \frac{P_0}{P_1}\right)$$

$$= -P_0 V_0 \left(1 - \frac{1}{10}\right)$$

$$= -P_0 V_0 (1 - 0,1)$$

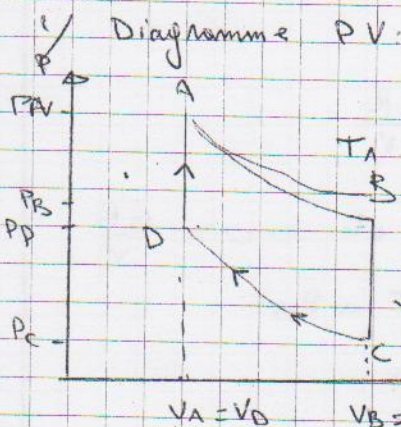
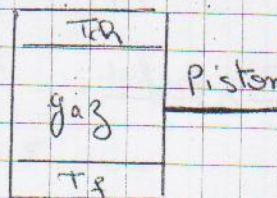
$$W'_2 = -0,9 P_0 V_0$$

$$\frac{W_2}{W'_2} = -\frac{9}{0,9} = -10$$

$$|W_2|_{\text{IRR}} > [|W_1| = |W'_1|]_{\text{Rev}} > |W'_2|_{\text{IRR}}$$

Ex III c

Moteur stirling



2/ chaleur de cycle Q ,

$$Q = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA}$$

AB: detente isothermique

$$\delta Q = P \cdot dV \text{ avec } PV = nRT$$

$$\rightarrow P = \frac{nRT_1}{V}$$

$$SQ = mRT_1 \frac{dv}{v}$$

$$Q_A^B = mRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \\ = mRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0$$

$$BC \rightarrow SQ_B^C = C_V dT \Rightarrow \\ \rightarrow Q_B^C = C_V (T_2 - T_1) < 0$$

$$CD \rightarrow Q_C^D = mRT_2 \frac{dv}{v} \\ Q_{CD} = mRT_2 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) < 0$$

DA isochore

$$SQ_{DA} = C_V dT \\ Q_{DA} = C_V (T_1 - T_2) > 0 \\ Q_{DA} = -Q_{BC}$$

Donc il y a compensation de l'échange
de chaleur au cours des isochore

$$Q = Q_A^B + Q_B^C + Q_C^D + Q_D^A \\ = mRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + mRT_2 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$Q = mR (T_1 - T_2) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Le travail du cycle

$$W = W_A^B + W_B^C + W_C^D + W_D^A$$

$$dW = -P dv$$

$$W = W_A^B + W_C^D$$

$$W_B^C = W_D^A = 0 \text{ (isochore)}$$

$$W_A^B = mRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$W_C^D = -mRT_2 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$W = -mR (T_1 - T_2) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$(3) \quad Q_A^B < Q_A^C$$

$$m = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$m = \frac{W}{Q} = \frac{\text{Travail fourni par le système}}{\text{chaleur cédée par la source chaude}}$$

$$m = \left| \frac{TW_{\text{cycl}}}{Q_{\text{neg}}} \right| \rightarrow \text{positif ou négatif} \\ = - \frac{mR (T_1 - T_2) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{(Q_A^B + Q_C^D) ???}$$

$$Q_{\text{neg}} = Q_A^B + Q_C^D < Q_A^B \\ \text{car } Q_C^D < 0$$

$$\rightarrow Q_{\text{neene}} = mRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$m \geq \frac{mR (T_1 - T_2) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{mR T_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

$$m = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$(4) \quad \Delta S = S_f - S_i$$

(variation d'entropie pour chaque étape de cycle)

AB: isotherme

$$\rightarrow SQ = P \cdot dv$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{P dv}{T}$$

$$PV = mRT$$

$$\frac{P}{T} = \frac{mR}{v}$$

$$dS = \frac{mR}{V} dV$$

$$\rightarrow \Delta S_A^B = mR \ln\left(\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_2}{V_1}\right)$$

BC $\rightarrow$ isochore ($V = \text{cst}$)

$$Q_C = C_V dT$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_B^C = C_V \int \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_B^C = C_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

CD: isotherme $Q_C = P \cdot dV$

$$PV = mRT \quad \frac{P}{T} = \frac{mR}{V} \quad T_C = T_D = T_1$$

$$\rightarrow dS = \frac{Q_C}{T} = \frac{P dV}{T}$$

$$dS = \frac{mR}{V} dV$$

$$\Delta S_C^D = mR \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

DA: isochore =

$$Q_C = C_V dT$$

$$dS = \frac{Q_C}{T} = C_V \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_D^A = C_V \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right)$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_A^B + \Delta S_B^C + \Delta S_C^D + \Delta S_D^A$$

$$\Delta S_{\text{total}} = 0$$

$\rightarrow S$ est une fonction d'état

* diagramme (T, S')

- isotherme $T = \text{cte}$

- isochore $dS = C_V \frac{dT}{T} \rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{dS}{C_V}$

$$T = k e^{S'/C_V} \quad k = \text{cte}$$

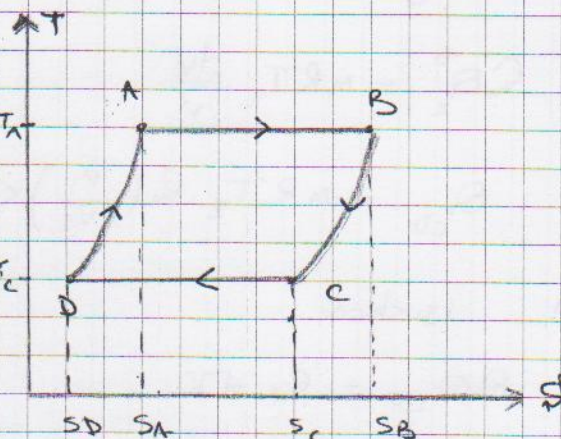
$$\begin{aligned} \text{si } T \nearrow & \rightarrow S' \nearrow \\ \text{si } T \searrow & \rightarrow S' \searrow \end{aligned}$$

$$\Delta S_A^B = S_B - S_A = mR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\rightarrow S_B > S_A$$

$$\Delta S_C^D = S_D - S_C = mR \ln \frac{V_1}{V_2} < 0$$

$$\rightarrow S_D < S_C$$



Exercice 48

La température de l'école

va diminuer à cause des fuites pendant dt , la variation de la température de l'école dT

$$dT = -a(T - T_{\text{ext}})dt$$

$$\Rightarrow C dT + a(T - T_{\text{ext}})dt = 0$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T - T_{\text{ext}}} = -a dt$$

$$T = T_{\text{ext}} + \text{cte} e^{-at}$$

$$\text{à } t = 0, T = T_A =$$

$$T_{\text{ext}} + \text{cte}$$

$$\rightarrow T_A = T_{\text{ext}} + \text{cte}$$

$$\begin{aligned} \text{cte} &= T_A - T_{\text{ext}} \\ \text{cte} &= 293 - 263 \end{aligned}$$

$$C_{ST} =$$

$$T = T_{ext} + (T_A - T_{ext})e^{-\alpha t}$$

la température de l'écoulement sera

au bout de $3h = 3 \times 3600$

$$3h = 10800 \text{ s}$$

$$\rightarrow \alpha = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$T_{ext} = 263^\circ \text{K}$$

$$T_A = 293^\circ \text{K}$$

$$\rightarrow T = 263 + (293 - 263)e^{-7,9 \cdot 10^{-5} \times 10800}$$

$$T = 275,8^\circ \text{K}$$

$$\textcircled{2} P = 210 \text{ kW} \quad t_2?$$

$$T_2 = 293^\circ \text{K}$$

au bout du temps dt on a

$C dT$ = chaleur de chauffage + chaleur
perdue par fuites

$$C dT = P dt - \alpha C (T - T_{ext}) dt$$

$$C dT = (P - \alpha C (T - T_{ext})) dt$$

$$dt = \frac{C dT}{P - \alpha C (T - T_{ext})}$$

$$\int_0^{t_2} dt = \frac{C}{P - \alpha C} \int_{T_0}^{T_2} \frac{dT}{(T - T_{ext})}$$

$$t_2 = \frac{-1}{\alpha} \ln \left[\frac{P - \alpha C (T_2 - T_{ext})}{P - \alpha C (T_0 - T_{ext})} \right]$$

$$\text{Av} \quad t_2 = \frac{-1}{7,9 \cdot 10^{-5}} \ln \left(\frac{210 - 7,9 \cdot 10^{-5} \times 7,6 \cdot 10^4 (293)}{210 - 7,9 \cdot 10^{-5} \times 7,6 \cdot 10^4 (275)} \right) \cdot 2^\circ$$

$$t_2 = 19363 \text{ s}$$

$$t_2 = 5 \text{ h } 23 \text{ min}$$

Exercice 58

$$T_1 > T_2 > T_3$$

A B C D E F A

A(P_A, V_A, T_3) $\xrightarrow{\text{isoth}}$ B(P_B, V_B, T_3)

B(P_B, V_B, T_3) $\xrightarrow{\text{Compress adiabatique}}$ C(P_C, V_C, T_1)

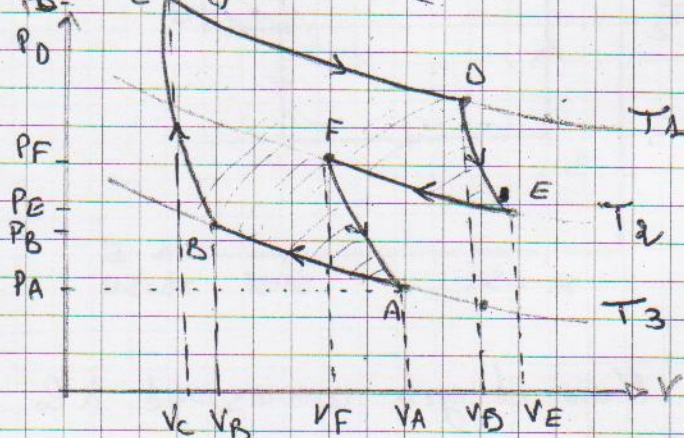
C(P_C, V_C, T_1) $\xrightarrow{\text{Détente isotherme}}$ D(P_D, V_D, T_1)

D(P_D, V_D, T_1) $\xrightarrow{\text{adiabatique}}$ E(P_E, V_E, T_2)

E(P_E, V_E, T_2) $\xrightarrow{\text{isoth}}$ F(P_F, V_F, T_2)

F(P_F, V_F, T_2) $\xrightarrow{\text{adiabatique}}$ A(P_A, V_A, T_3)

① Diagramme (P, V)



$\Rightarrow$ cycle de moteur thermique

$\Rightarrow$ l'aire du cycle dans ce diagramme (P, V), correspond au travail du cycle

$$\delta W = - P \cdot dV = - P(V) \cdot dV$$

$$W_{\text{cycle}} = - \int P(V) dV$$

= l'aire limitée par le cycle

Diagramme (T, S)

* Compression isotherme $\Rightarrow Q < 0$

$$\Rightarrow \Delta S < 0 \quad \left(dS = \frac{dQ}{dT} \right)$$

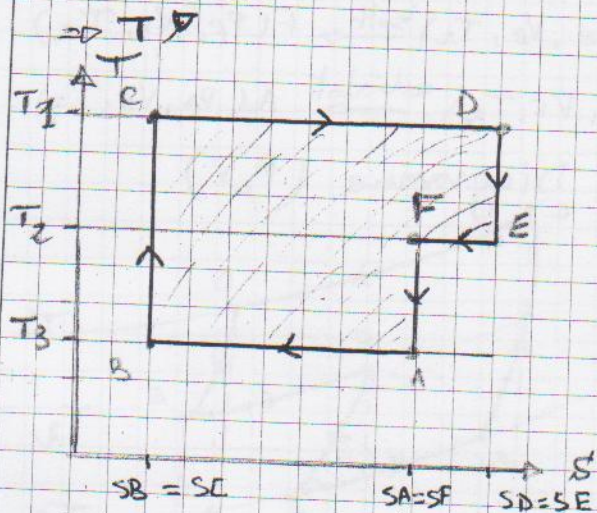
$$\rightarrow S_f - S_{ini} < 0$$

$$\rightarrow S_f < S_{ini}$$

* Détente isotherme $\Rightarrow Q > 0$

$$\rightarrow \Delta S > 0 \rightarrow S_f > S_{ini}$$

* Compression adiabatique



l'aire de cycle correspond à la quantité de chaleur du cycle

$$\delta Q = T(S) \cdot dS$$

$$\Rightarrow Q_{\text{cycle}} = \oint T(S) dS$$

= l'aire limitée par le cycle

$$\Rightarrow \left| \text{l'aire de cycle} \right|_{\text{diagramme}(P, V)} = \left| \text{l'aire de cycle} \right|_{\text{diagramme}(T, S)}$$

en effet : pour cycle on a

$$W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = 0$$

$$-\oint P(V) dV + \oint T(S) dS = 0$$

$$\oint P(V) dS = \oint T(S) dS$$

Série n° 02

Exercice 13

Y la différentielle de U

$$U(S, V, N)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} dN$$

$$dU = T dS - P dV + \mu dN$$

$$U = TS - PV + \mu N$$

Rp: De manière générale on dit

d'une grandeur G qu'elle est extensive, lorsque la somme des valeurs de cette grandeur pour deux système disjoints est égale à la valeur de la grandeur pour la réunion des système (additive)

$$G(S_1) + G(S_2) = G(S_1 \cup S_2)$$

De la même manière on peut écrire que G est une variable extensive

dépendant par exemple la quantité de matière n et le volume V $G(n, V)$

$$\forall d, G(\alpha n, \alpha V) = \alpha G(n, V)$$

$\rightarrow$ une variable d'état intensive est indépendant de la quantité de matière du système

si $S' = A \cup B$ et si p est
paramètre intensif de S'

alors $P(B) = P(S') = P(A)$

$U(S', V, N)$ est une fct extensive
de même S', V, N

$$\Rightarrow \lambda \in \mathbb{R} \quad U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$$

on dérivons par rapport à λ

$$\frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial \lambda} = \frac{\partial \lambda U(S, V, N)}{\partial \lambda}$$

$$= U(S, V, N)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \times \frac{\partial S}{\partial \lambda} + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda} \right) + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \left(\frac{\partial N}{\partial \lambda} \right)$$

$$\Rightarrow S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} + V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} + N \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}$$

$$= U(S, V, N)$$

$$\text{Par } \lambda = 1$$

$$\Rightarrow S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} + V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} + N \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}$$

$$U(S, V, N) = TS - PV + N\mu$$

l'énergie interne du système

2/ Établir l'expression

$$U = TS - PV + N\mu$$

$$3/ [S dT - V dP + N d\mu = 0]$$

$$dU = T dS + S dT - P dV - V dP$$

$$+ \mu dN + N d\mu$$

$$= T dS + P dV + \mu dN$$

$$\text{donc } S dT - V dP + N d\mu = 0$$

↳ relation de Gibbs

Duhem

B/
exercices

$U(S, P, N) \rightarrow$ Enthalpie

$F(T, V, N) \rightarrow$ Énergie libre

$G(T, P, N) \rightarrow$ Enthalpie libre

a. différentielle de U, F, G

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{P,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_{S,N} dP + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,P} dN$$

$$dU = dU + P dV + V dP$$

$$= T dS - P dV + \mu dN + P dV + V dP$$

$$dH = T dS + \mu dN + V dP$$

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - T dS - S dT$$

$$= T dS - P dV + \mu dN - S dT - T dS$$

$$dF = -P dV - S dT + \mu dN$$

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - T dS - S dT$$

$$= T dS + \mu dN + V dP - T dS - S dT$$

$$dG = \mu dN + V dP - S dT$$

b. les relations de Maxwell

$$dU = D.T.E$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V,N}$$

↳ 1^{re} relation de Maxwell

$$dH, D.T.E$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{P,N}$$

$$dF = D.T.E$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N}$$

$$dG : D.T.E$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,N}$$

c/ relation de Helmholtz

$$F = U - TS$$

$$U = F + TS$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$\rightarrow U = F + T \left(- \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$G = H - TS$$

$$H = G + TS$$

$$= G + T \left(- \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$\Rightarrow \frac{U}{T^2} = \frac{F}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$= - \left[- \frac{F}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \right]$$

$$= - \left[\frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right]_{V,N}$$

$$\frac{U}{T^2} = - \left[\frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right]_{V,N}$$

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N}$$

$$\frac{H}{T^2} = \frac{G}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N}$$

$$\frac{H}{T^2} = - \left[- \frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N} \right]$$

$$= - \left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_{P,N}$$

ex 2 :

$$\left[P + \frac{a}{V^2} \right] (V - b) = RT$$

$$S = C_V \log T + R \log(V - b) + \text{cst}$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_T dV$$

→ on utilise la 3^{ème} relation

$$\text{de Maxwell on } \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\rightarrow dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,T} dV$$

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V - b}$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V - b} dV$$

$$dS = C_V \log(T) + R \log(V - b) + \text{cst}$$

$$C_V = \text{cst}$$

3/ adiabatique → S = cst

$$\rightarrow S = C_V \log T + R \log(V - b)$$

$$= \text{cst}$$

$$S = \log T^{C_V} + \log(V - b)^R + \text{cst}$$

$$\log(T^{cv}) + \log[(V-b)^R] = \text{cst}$$

$$\log(T^{cv} \cdot (V-b)^R) = \text{cst}$$

$$T^{cv} \cdot (V-b)^R = \text{cst}$$

$$T^{cv} = \left(P + \frac{a}{V^2}\right)^{cv} \cdot \left(\frac{V-b}{R}\right)^{cv}$$

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)^{cv} \cdot (V-b)^{cv} \cdot (V-b)^R = \text{cst}$$

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)^{cv+R} (V-b)^{cv+R} = \text{cst}$$

$\Downarrow$

équation d'une adiabatique
pour un gaz de Van der Waals

Ex 3:

on fct du volume V

$$PV = A \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots\right)$$

on fct de la pression (P)

$$PV = A(1 + BP + CP^2 + \dots)$$

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

développement limité du produit

PV en se limitant aux deuxièmes

termes de seconde puis le gaz

de Van der Waals

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

$$\Rightarrow PV - Pb + \frac{a}{V} - \frac{ba}{V^2} = RT$$

$$PV = RT + Pb - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$$

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2}$$

$$PV = RT - \frac{a}{V} + \frac{RTb}{V-b} - \frac{ab}{V^2} + \frac{ab}{V^2}$$

$$PV = RT \left(1 + \frac{b}{(V-b)} - \frac{a}{RTV}\right)$$

$$PV = f\left(\frac{1}{V}\right)$$

$$\frac{b}{(V-b)} = \frac{b}{V(1-\frac{b}{V})} = \left(\frac{b}{V}\right) \left(1 - \frac{b}{V}\right)^{-1}$$

$$(1+x)^{-1} = (1+x) \left[1 - x + x^2 - \dots\right]$$

$$\left(1 - \frac{b}{V}\right)^{-1} = \left(1 + \frac{b}{V}\right)$$

$$\frac{b}{V-b} = \frac{b}{V} \left(1 + \frac{b}{V}\right)$$

$$\frac{b}{V-b} = \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2}$$

$$\Rightarrow PV = RT \left(1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} - \frac{a}{RTV}\right)$$

$$PV = PV \left[1 + \frac{1}{V} \left(b - \frac{a}{RT}\right) + \frac{b^2}{V^2}\right]$$

A comparer avec $PV = A \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots\right)$

les coefficients de virielle

$$\begin{cases} A = RT \\ B = b - \frac{a}{RT} \\ C = b^2 \end{cases}$$

$$PV = f(P)$$

$$\text{on a } PV = RT - \frac{a}{V} + Pb + \frac{ab}{V^2}$$

on détermine $\frac{1}{V}$ en fct de P

et on remplace dans cette expression

$$\text{on a: } \left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$$

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

$$V = \frac{RT}{P \left(1 + \frac{a}{PV^2}\right)} + b$$

$$V = \frac{RT}{P} \left(1 - \frac{a}{\sqrt{P}} \right) + b$$

$$\rightarrow V = \frac{RT}{P} \left(1 - \frac{a}{\sqrt{P}} \right) + \frac{bP}{RT}$$

en première approximation

$$PV = RT$$

$$\frac{a}{PV^2} = \frac{aP}{PV^2} = \frac{aP}{P^2 + 2}$$

$$V = \frac{RT}{P} \left(1 - \frac{aP}{P^2 + 2} + \frac{bP}{RT} \right)$$

$$\frac{1}{V} = \frac{P}{RT} \left(\frac{1}{1 - \frac{aP}{(RT)^2} + \frac{bP}{RT}} \right)$$

on remplace dans l'équation

$$PV = RT - \frac{aP}{RT} \left(1 + \frac{aP}{(RT)^2} + \frac{bP}{RT} \right)$$

$$+ bP + \frac{aP^2}{(RT)^2} \left(1 + \frac{aP}{(RT)^2} - \frac{bP}{RT} \right)$$

$$\left(1 + \frac{aP}{(RT)^2} - \frac{bP}{RT} \right)^2 \approx 1 + \frac{2aP}{(RT)^2} - \frac{2bP}{RT}$$

$$PV = RT - \frac{aP}{RT} \left(1 + \frac{aP}{(RT)^2} - \frac{bP}{RT} \right) + bP + \frac{aP^2}{(RT)^2} \left(1 + \frac{2aP}{(RT)^2} - \frac{2bP}{RT} \right)$$

on développe le calcul et on se limite

aux termes de seconde ordre en P

$$PV \approx RT - \frac{aP}{RT} - \frac{a^2 P^2}{(RT)^2} + \frac{ab P^2}{(RT)^2} + bP$$

$$+ \frac{ab}{(RT)^2} P^2$$

$$PV = RT + P \left(b - \frac{a}{RT} \right) + P^2 \left(\frac{2b}{RT} - \frac{a}{(RT)^2} \right)$$

$$PV = RT \left(1 + \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right) P + \right)$$

$$\frac{2a}{(RT)^2} \left(b - \frac{a}{2RT} \right)$$

à comparer avec

$$PV = A(1 + B'P + C'P^2 + C''P^3 \dots)$$

$$A = RT$$

$$B' = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right)$$

$$C' = \frac{2a}{(RT)^2} \left(b - \frac{a}{2RT} \right)$$

$$2/ 25^\circ\text{C} \rightarrow 298^\circ\text{K}$$

oxygène:

a = Pression de cohésion

$$(\text{Pa m}^6/\text{mol}^2) = 0,14$$

$$b = 3,22 \cdot 10^{-5} (\text{m}^3/\text{mol})$$

$$R = 8,31 \text{ J/mol.K}$$

$$A = RT = 2480 \text{ J/mol}$$

$$B = b - \frac{a}{RT} = -2,42 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$C = b^2 = 10^{-9} (\text{m}^6/\text{mol}^2)$$

$$B' = 10^{-8} / \text{Pa}$$

$$C' = 1,3 \cdot 10^{-17} / \text{Pa}^2$$

3/

$$PV = A(1 + B'P)$$

Déterminer T_m de Boyle-Mariotte

de l'oxygène.

$$PV = f(P)$$

$$B' = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right)$$

$$A = RT$$

$$PV = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)P$$

$T = \text{cst}$: isotherme

les isothermes sont donc représentées dans le diagramme d'Amagat (PV, P) par des droites de pente $\left(b - \frac{a}{RT}\right)$. l'isotherme est une droite

horizontale si sa pente est nulle

$$\left(\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right)_{T_M} = b - \frac{a}{RT_M} = 0$$

$$\Rightarrow b = \frac{a}{RT_M} \Rightarrow T_M = \frac{Rb}{a}$$

$$T_M = \frac{a}{Rb}$$

$$T_M = \frac{0,14}{3,22 \cdot 10^{-5} \cdot 8,32}$$

$$T_M = 523 \text{ K pour } \text{O}_2$$

l'équation des isothermes pour les températures

$$T = T_M - 50 \text{ K}$$

$$T = T_M + 50 \text{ K}$$

la pente de l'isotherme P

est donnée par

$$b - \frac{a}{RT} = b \left(1 - \frac{a}{bRT}\right)$$

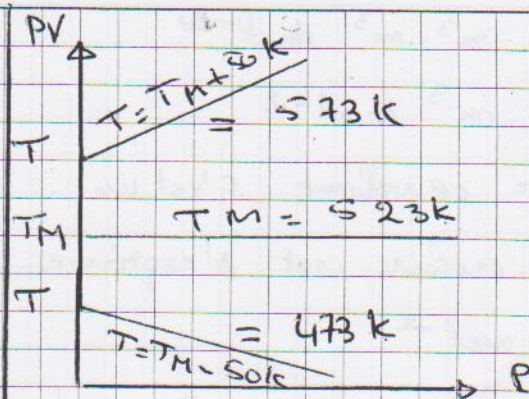
$$= b \left(1 - \frac{T_M}{T}\right)$$

→ si $T > T_M$

$$\Rightarrow \frac{T_M}{T} < 1 \Rightarrow \text{pente} > 0$$

→ si $T < T_M$

$$\frac{T_M}{T} > 1 \Rightarrow \text{pente} < 0$$



$$T = T_M \Rightarrow PV = RT_M$$

$$PV = 435,368 \text{ J/mol}$$

$$T = T_M - 50 \text{ K} \Rightarrow PV = R(T_M - 50)$$

$$PV = 3935,31 \text{ J/mol}$$

$$T = T_M + 50 \text{ K} \Rightarrow PV = R(T_M + 50)$$

$$PV = 4767,36 \text{ J/mol}$$

$$T = T_M - 50 \text{ K}$$

$$PV = 3935,36 - 3,4 \cdot 10^6 \text{ (I)}$$

$$P = T_M + 50 \text{ K}$$

$$PV = 4767,36 + 2,8 \cdot 10^6 (P)$$

Ex 4 :

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

$$a = 122 \text{ SI} \quad b = 10^{-4} \text{ SI}$$

$$u(T, V) = C_V T - \frac{a}{V}$$

$$C_V = \text{cst}$$

$$[a] \text{ et } [b] \text{ ? ?}$$

→ le coefficient de pression a est

le terme $\frac{a}{V^2}$ qui représente une pression d'exclusion en pascal

(Pa) donc l'unité de $[a]$ sera

$$u(a) = \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$= \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

→ b = ce volume c'est un volume molaire est s'exprime en $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$

→ Pour passer au unité de base du système international, le mètre, kg, s, mol

• Pour $\underline{a} = 1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = \frac{1 \text{ kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2} \cdot \text{m}$

$$1 \text{ J} = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

donc $[a] = \text{kg} \cdot \text{m}^5 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{mol}^{-2}$

• Pour $\underline{b}$

$$[b] = \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

2/ l'interprétation physique de a et b

* $\frac{a}{V^2}$ = pression moléculaire, l'effet attractif entre molécules, diminue

la pression sur les parois.

* b volume : les molécules sont considérées comme des sphères imperméables de rayon (r)

donc l'équation d'état de Van der Waals est établie tq le volume disponible V est celui de l'enceinte moins celui de molécule d'où l'écriture de $(V - nb)$

b est lié au rayon r

r : rayon de molécule

$$b = \frac{4}{3} \pi N_A \cdot r^3$$

3/



l'ordre de grandeur de r volume d'un mol de sphère de rayon r

est $b = \frac{4}{3} \pi R^3 \cdot N_A$

→ $r^3 = \frac{3b}{4\pi N_A}$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3b}{4\pi N_A}}$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \times 10^{-4}}{4\pi \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}}$$

$$r = 3,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$r = 3,4 \text{ Å}$$

$$r = 0,34 \text{ nm}$$

4/ $S(T, V) = C_V \log T + R \log(V - b) + \text{cst}$

$$U(T, V) = C_V T - \frac{a}{V}$$

$$dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV \quad (1)$$

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

$$dU = T dS - P dV \quad (2)$$

(1) = (2)

$$T dS - P dV = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV$$

$$T dS = C_V dT + \left(P + \frac{a}{V^2}\right) dV$$

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

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

$$T ds = c_v dT + R T \frac{dV}{V}$$

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \frac{RT dV}{T(V-b)}$$

$$= c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{(V-b)}$$

$$s = c_v \log T + R \log (V-b)$$

$$s^\circ (T_0 = 300^\circ K, V_0 = 0,02 m^3) \text{ (1)}$$

$$\text{adiabatique réversible} (T_1, 2V_0) \text{ (2)}$$

$$T_1 ?? \text{ fct } (T_0, V_0, b, R, c_v)$$

$$\text{adiabatique + réversible} = \text{isothermique}$$

$$\text{conduit à } S = \text{cst}$$

$$S_1 = S_2$$

$$S(T_0, V_0) = S(T_1, 2V_0)$$

$$c_v \log(T_0) + R \log(V_0 - b) = c_v \log(T_1) + R \log(2V_0 - b)$$

$$\Rightarrow c_v \log T_1 = c_v \log T_0 + R \log \frac{V_0 - b}{2V_0 - b}$$

$$\left(\log T_1 = \log(T_0) + \frac{R}{c_v} \log \frac{V_0 - b}{2V_0 - b} \right)$$

$$T_1 = 230^\circ K$$

$$\text{en déduire } c_v$$

$$c_v \log \frac{T_1}{T_0} = R \log \left(\frac{V_0 - b}{2V_0 - b} \right)$$

$$\Rightarrow c_v = R \log \left(\frac{V_0 - b}{2V_0 - b} \right) / \log \left(\frac{T_1}{T_0} \right)$$

AN

$$c_v = 21,74 \text{ J/mol}^\circ K$$

✓ Pour les gaz monoatomique

$$c_v = \frac{3}{2} R, \quad c_p = \frac{5}{2} R$$

Pour les gaz diatomique

$$c_v = \frac{5}{2} R, \quad c_p = \frac{7}{2} R$$

Pour un gaz triatomique

$$\text{la capacité } c_v = \frac{7}{2} R \text{ et } c_p = \frac{9}{2} R$$

dans notre cas

$$c_v = 21,74 \text{ J/mol}^\circ K = \frac{7}{2} R$$

donc le gaz est probablement diatomique (2 type d'atomes)

1° le travail reçu par le fluide

$$\text{en fct } (T_1, T_0, V_0, a, c_v)$$

$$u(T, v) = c_v T - \frac{a}{v}$$

Transformation adiabatique

$$du = \delta Q + \delta W$$

$$\Delta U = W + Q = W$$

$$U_1 - U_0 = \Delta U$$

$$W = c_v T_1 - \frac{a}{2V_0} - c_v T_0 + \frac{a}{V_0}$$

$$W = c_v (T_1 - T_0) - a \left(\frac{1}{2V_0} - \frac{1}{V_0} \right)$$

$$W = c_v (T_1 - T_0) + \frac{a}{2V_0}$$

AN

$$W = 1528,2 \text{ J}$$