

Exercice n°1:

1°/ à P z cste, on peut écrire que: $\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = \frac{dV}{dT}$

Aussi, pour de petites variations:

$$\frac{dV}{dT} \approx \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

• d'autre part, le coefficient de dilatation isobare α :

$$\alpha \doteq \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \approx \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T} \Big|_P, \text{ on déduit que:}$$

$$\boxed{\Delta V \approx \alpha \cdot V \cdot \Delta T}$$

A.N.:

$$\Delta V \approx 4,9 \cdot 10^{-5} \times 20 \times 10^{-6} \cdot 0,5 = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3$$

$$\text{c'ad: } \boxed{\Delta V \approx 0,49 \text{ mm}^3}$$

Notre approximation est justifiée puisque $\Delta V \ll V$.

2°/ A t z cste, constante: $\left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T = \frac{dV}{dP} \approx \frac{\Delta V}{\Delta P}$ (petites variations).

En utilisant le coefficient de compressibilité isotherme

$$\chi_T = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T \approx - \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta P}, \text{ on trouve:}$$

$$\boxed{\Delta V \approx - \chi_T \cdot V \cdot \Delta P}$$

A.N.:

$$\Delta V \approx - 7,2 \cdot 10^{-12} \cdot 20 \cdot 10^{-6} \cdot 0,05 \cdot 10^3 = - 7,2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$$

$$\boxed{\Delta V \approx - 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3}$$

Rq: ΔV est très faible, les solides sont peu compressibles.
 $\Delta V < 0$; le volume diminue lorsque la pression augmente.

Exercice n° 2:

1. Il s'agit d'étudier l'influence de la T^e sur la pression, à volume constant, donc de calculer

$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{dp}{dT}$ dans ce cas. Petite variations :

• $\frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta p}{\Delta T}$

de la relation: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1$ jointure

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

En utilisant les expressions des coefficients α et γ_T :

$$\begin{cases} \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ \gamma_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \end{cases}$$

il vient: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = - \frac{\alpha \cdot V}{\gamma_T \cdot V} = \frac{\alpha}{\gamma_T} \approx \frac{\Delta p}{\Delta T}$

on déduit: $\Delta p \approx \frac{\alpha}{\gamma_T} \cdot \Delta T$

$\Delta p \approx 4,6 \cdot 10^6 \cdot \Delta T \approx 4,6 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 46 \text{ bars}$

(Surpression énorme! (rupture du verre))

2°/

$\Delta T = 1^\circ C \approx 1K$

provoque une surpression $\rightarrow \Delta p \approx 46 \text{ bars}$

$\Delta T = 0$

$\rightarrow 10 \text{ bars}$

$\Delta T = \frac{10 \times 1}{46}$

$\approx 0,22 K$

• Exo 2 $n = 1$:

On a : $\gamma = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ lors de la compression isotherme :

$$\gamma = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} \Rightarrow \int \frac{dV}{V} = -\gamma \int_{P_1}^{P_2} dP \Rightarrow \ln \frac{V_2}{V_1} = -\gamma (P_2 - P_1)$$

$$\Rightarrow V_2 = V_1 e^{-\gamma (P_2 - P_1)}$$

A.N : $V_2 = 996 \text{ cm}^3$. Commentaire : Le mercure est pratiquement incompressible. (cas de la majorité des liquides et solides).

• Exo 3 : Eq. d'état. $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = nRT$.

1. Lorsque la pression d'un gaz tend vers 0 :

les interactions entre molécules diminuent ; le volume tend vers l'infini. On déduit :

pression interne $\pi = \frac{a}{V^2} \rightarrow 0$ et $V \gg b$ *volume (vol. propre des molécules)* \Rightarrow la limite de $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$ est

$$P \cdot V = RT \text{ pour une mole de gaz parfait.}$$

2. Les coeff. thermoélastiques α et β :

On a : $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

As l'eqt. de Van der Waals, il n'est pas possible d'exprimer V en fct. de T , mais on peut exprimer T en fct de V , il suffit de calculer $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$

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

On a : $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT \Rightarrow T = \frac{1}{R} \left[P \cdot V - bP + \frac{a}{V} - \frac{a \cdot b}{V^2} \right]$

or $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{1}{R} \left[P - \frac{a}{V^2} + \frac{2a \cdot b}{V^3} \right]$

Donc : $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P} \Rightarrow \alpha = \frac{R}{V \cdot \left[P - \frac{a}{V^2} + \frac{2a \cdot b}{V^3} \right]}$

• Calcul de ψ_T :
On calcule:

$$\psi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

ou bien: $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ on tire: $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$

donc: $\psi_T = -\frac{1}{V} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} = -\frac{1}{V \cdot \left[\frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2} \right]} = \psi_T$

Compression isotherme, réversible: $\delta W = -p \cdot dV$

où $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ d'après l'éq. de Van der Waals.

Donc: $W = - \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV$

$$\Leftrightarrow W = -RT \ln \left(\frac{V_2-b}{V_1-b} \right) + a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

Exo n° 4:

1. transf. réversible, adiab. les lois de Laplace:

$P_0 V_0^\gamma = P_1 V_1^\gamma$ ($P_1 = P_0(1+c)$)

$$\Rightarrow V_1 = V_0 (1+c)^{-1/\gamma}$$

et $P_0^{1-\gamma} T_0^\gamma = P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma \Rightarrow T_1 = T_0 (1+c)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$

A. N: $C = 10$	$C = 1$	$C = 0,1$	} $\gamma = \frac{7}{5}$ gaz diatom.
$V_1(\text{L}) = 18,0$	61,0	93,4	
$T_1(\text{K}) = 595$	366	308	

2°/ Compressib. irréversible mais brève:
il faut trouver deux eqs:

On a pour le gaz parfait: $\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_0 (1+c) V_1'}{T_1}$ (1)

et $\Delta U = W + Q = n C_V (T_1' - T_0)$ (U ne dépend que de T pour gaz p.)
 $= - \int_{V_0}^{V_1'} p_{\text{ext}} \cdot dV = - \int_{V_0}^{V_1'} P_0 (1+c) dV = - P_0 (1+c) (V_1' - V_0)$ (2)

$n C_V (T_1' - T_0) = P_0 (1+c) (V_0 - V_1')$ (2)

(1) $\Rightarrow \frac{V_0}{T_0} = \frac{V_1' (1+c)}{T_1'} \Rightarrow V_1' = \frac{V_0 T_1'}{T_0 (1+c)}$ (3)

On rapporte de l'éq. (2) et sachant: $P_0 V_0 = n R T_0$
 l'éq. (2) en T_0 et T'_Δ donne:

$$(2) \Rightarrow \frac{n R}{\delta - 1} (T'_\Delta - T_0) = P_0 (1+c) \left(V_0 - \frac{V_0}{T_0} \frac{T'_\Delta}{(1+c)} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{n R}{\delta - 1} (T'_\Delta - T_0) = \frac{P_0 V_0 (1+c)}{n R T_0} \left(1 - \frac{T'_\Delta}{T_0 (1+c)} \right)$$

$$\frac{(T'_\Delta - T_0)}{\delta - 1} = T_0 (1+c) \left(1 - \frac{T'_\Delta}{T_0 (1+c)} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\delta - 1} (T'_\Delta - T_0) = T_0 (1+c) - T'_\Delta$$

$$\Rightarrow T'_\Delta - T_0 = (\delta - 1) T_0 (1+c) - (\delta - 1) T'_\Delta$$

$$\Rightarrow \boxed{T'_\Delta = T_0 \left(1 + \frac{\delta - 1}{\delta} c \right)}$$

on déduit: de l'éq. (3):

$$\boxed{V'_\Delta = \frac{\delta + (\delta - 1)c}{\delta(1+c)} \cdot V_0}$$

A.N: $c = 10$

$$V'_\Delta (e) \quad 3511$$

$$T'_\Delta (K) \quad 1157$$

$c = 1$

$$6413$$

$$386$$

$c = 0.1$

$$93,5$$

$$309$$

En comparant ces résultats avec ceux de 1° on voit que les écarts sont importants sauf pour le cas $c = 0.1$.

3. Dans le cas: $c \ll 1$, on fait un develop. limite du 1^{er} ordre: pour les expressions:

transf. réver. $\left\{ \begin{array}{l} V_\Delta = V_0 (1+c)^{\frac{1}{\delta}} \\ T_\Delta = T_0 (1+c)^{\frac{\delta-1}{\delta}} \end{array} \right. \Rightarrow V_\Delta = V_0 \left(1 - \frac{c}{\delta} \right)$

$$\Rightarrow T_\Delta = T_0 \left(1 + \frac{\delta-1}{\delta} c \right)$$

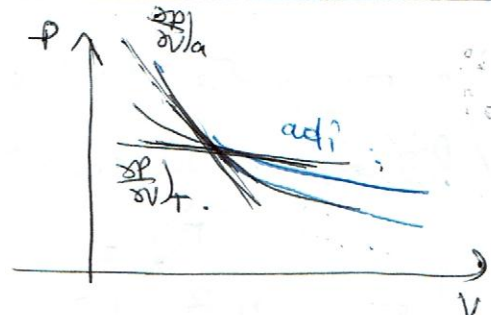
transf. inverse: $V'_\Delta = \frac{\delta + (\delta-1)c}{\delta(1+c)} V_0 = \frac{\delta + (\delta-1)c}{\delta} (1-c) V_0$

$$\frac{c}{1+c} = c(1+c)^{-1} \approx c(1-c) = V_0 \left(1 - \frac{1}{\delta} c \right)$$

et on trouve: $T'_\Delta = \left(1 + \frac{\delta-1}{\delta} c \right) T_0$. Les 2 expressions pour les vsl. et ces sont identiques (car $c \ll 1$)

Exo 5 :

Calculons les pentes $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ et $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_a$.



à C^{te} : on a $PV = \text{cte}$

$\Rightarrow \ln p + \ln V = \ln C$

en différenciant :

$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \frac{dp}{p} = -\frac{dV}{V}$
 $\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{p}{V} \quad (1)$

pour l'adiabatique on a $PV^\gamma = \text{cte}$

$\Rightarrow \ln p + \gamma \ln V = \ln C$

en différenciant

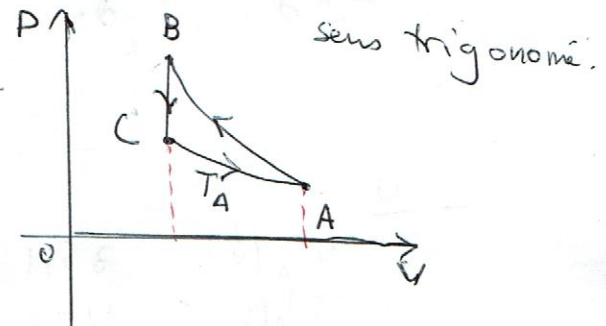
$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_a = -\gamma \frac{p}{V}$

le rapport des pentes :

$r = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_a}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = \boxed{\gamma = r}$

Exo 6 :

1^o Diagramme de Clapeyron -



2^o a) évolus. AB adiab. : ($Q_{AB} = 0$)

$W_{AB} = \Delta U_A^B = C_V (T_B - T_A)$
 $= \frac{nR}{\gamma - 1} (T_B - T_A) = \frac{8 \cdot 314}{\frac{5}{3} - 1} (360 - 300) \quad n = 1.$

$\Delta U_A^B = \boxed{W_{AB} = 748 \text{ J}} \quad \boxed{Q_{AB} = 0}$

b) évolus. BC isochore : $dV = 0 \Rightarrow W_{BC} = 0. \quad (T_C = T_A)$

$Q_{BC} = \Delta U_B^C = C_V (T_C - T_B) = -748 \text{ J}.$

c) évol. CA isotherme : $\Delta U_C^A = 0 \Rightarrow W_{CA} = -Q_{CA}$

$W_{CA} = -\int_C^A p dV = -nRT_A \int_C^A \frac{dV}{V} = -nRT_A \ln \frac{V_A}{V_C}$

$\Rightarrow W_{CA} = nRT_A \ln \left(\frac{p_A}{p_C}\right) \quad (\text{ici } p_A V_A = p_C V_C)$

$\boxed{W_{CA} = nRT_A \ln \frac{V_C}{V_A}}$

on a :

$V_C = V_B$, pour une adiab. quasi-statistique :

on utilise la relac. de Laplace :

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

$W_{CA} = nRT_A \ln \left(\frac{T_A}{T_B}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \frac{nRT_A}{\gamma-1} \ln \frac{T_A}{T_B} = -683 \text{ J}$

$$Q_{CA} = 683 \text{ J.}$$

• L'ensemble du cycle?

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0 \text{ J}$$

puisque l'énergie interne U est fonct. d'état.

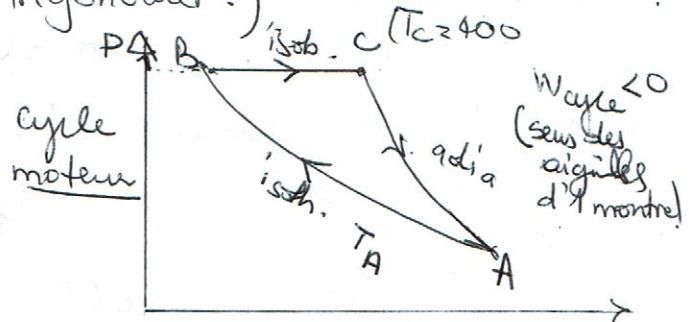
$$W_{\text{cycle}} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = 748 + 0 + (-683) = 65 \text{ J} > 0$$

(cycle décrit ds le sens trigonométr.)

Exo. n° 4 :

1. Diagramme de Clapeyron.

2. Coord. des pts A, B et C.



Point A :

$$V_A = \frac{nRT_A}{P_A} = \frac{2,8,32 \cdot 298}{1,10^5} = 49,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 49,6 \text{ l}$$

$$A \left(\begin{array}{l} P_A = 1,10^5 \text{ Pa} \\ T_A = 298 \text{ K} \\ V_A = 49,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \end{array} \right)$$

Point C : $T_B = T_A = 298 \text{ K}$.

(CA) adiab. quasi-stat. : $T_A V_A^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1}$

$$\Rightarrow V_C = V_A \left(\frac{T_A}{T_C} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = 49,6 \left(\frac{298}{400} \right)^{\frac{1}{1,4-1}}$$

$$V_C = 23,8 \text{ l}$$

$$P_C = \frac{nRT_C}{V_C} = \frac{2,8,32 \cdot 400}{23,8 \cdot 10^{-3}} = 2,8 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 2,8 \text{ bar.}$$

$$C \left(\begin{array}{l} P_C = 2,8 \text{ bar} \\ T_C = 400 \\ V_C = 23,8 \text{ l} \end{array} \right)$$

Point B :

$$P_B = P_C = 2,8 \text{ bar}$$

$$T_B = T_A$$

$$V_B = \frac{nRT_B}{P_B} = \frac{2,8,32 \cdot 298}{2,8 \cdot 10^5} = 17,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 17,7 \text{ l.}$$

$$B \left(\begin{array}{l} P_B = 2,8 \cdot 10^5 \text{ Pa} \\ T_B = 298 \text{ K} \\ V_B = 17,7 \text{ l} \end{array} \right)$$

3°. evol. AB isother : $\Delta U_A^B = 0 \text{ J}$ et $W_{AB} = -Q_{AB} = -nRT_A \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = 5,1 \text{ kJ.}$

evol. BC isob. : $W_{BC} = -P_B(V_C - V_B) = -11,7 \text{ kJ.}$

$$\Delta U_B^C = C_V(T_C - T_B) = \frac{nR}{\gamma-1}(T_C - T_B) = 4,2 \text{ kJ.}$$

$$Q_{BC} = \Delta U_B^C - W_{BC} = 5,9 \text{ kJ.}$$

evol CA adiab: $Q_{CA} = 0 \text{ J}$.

$$\begin{aligned} \Delta U_c^A &= W_{CA} = \alpha (T_A - T_c) = \frac{nR}{\delta-1} (T_A - T_c) \\ &= -4,2 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

Exo. n° 8:

a) pzerte, $Q_p = \Delta H = 0$.

1° Le bilan de échange therm. s'écrit:

$$\Delta H = 0 = m_1 c_e (T_f - T_1) + C_{cal} (T_f - T_1) + m_2 c_e (T_f - T_2).$$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow C_{cal} &= \frac{m_1 c_e (T_f - T_1) + m_2 c_e (T_f - T_2)}{T_1 - T_f} \\ &= \frac{0,300 \times 4185 (307 - 288) + 0,250 \times 4185 (307 - 333)}{288 - 307} \end{aligned}$$

$$\boxed{C_{cal} = 176 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}$$

2° Le nouveau bilan therm. s'écrit:

$$\Delta H' = 0 = m_1 c_e (T_f' - T_1) + C_{cal} (T_f' - T_1) + m_3 c_{cu} (T_f' - T_3)$$

$$\Leftrightarrow C_{cu} = \frac{(m_1 c_e + C_{cal}) (T_f' - T_1)}{m_3 (T_3 - T_f')}$$

$$\Leftrightarrow C_{cu} = \frac{(0,300 \cdot 4185 + 176) (289,7 - 288)}{0,295 (353 - 289,7)} = 384 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$