

## Exercice: Changement d'entropie lors de transformations à $W = 0$

On met 1 kg d'eau ( $c = 4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), initialement à  $T_i = 0^\circ\text{C}$ , en contact avec un thermostat de température  $T_0 = 100^\circ\text{C}$ .

1. Quelle est la température finale (à l'équilibre) de l'eau ?
2. A l'équilibre final, que valent les variations d'entropie de l'eau, du thermostat et du système (eau+thermostat) ?
3. On recommence l'expérience en mettant 1 kg d'eau, initialement à la température  $T_i$ , en contact avec un thermostat de température  $T_1 = 50^\circ\text{C}$ . Une fois l'équilibre atteint, l'eau est mise en contact avec un second thermostat de température  $T_2 = 100^\circ\text{C}$ .

Reprendre les questions 1 et 2, le système global étant constitué de l'eau et des deux thermostats.

4. Comment pourrait-t-on chauffer cette eau de  $T_i = 0^\circ\text{C}$  à  $T_f = 100^\circ\text{C}$  sans faire varier l'entropie du système ?

# Exercice: Identités thermodynamiques et coefficients calorimétriques

On considère  $n$  moles d'un fluide au repos ou gaz dont les grandeurs d'état sont :  $P$  (pression),  $V$  (volume) et  $T$  (température). On appellera  $C_V$  et  $C_P$ , respectivement, sa capacité calorifique molaire à volume et pression constante.

1) Écrire les différentes expressions de l'échange de chaleur élémentaire  $\delta Q_{\text{rev}}$  lors d'une transformation réversible. On appellera :

$$l = \left( \frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T \quad \text{et} \quad h = \left( \frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T$$

2) En utilisant le fait que les variations élémentaires de l'énergie, de l'entropie et de l'enthalpie ( $dU$ ,  $dS$  et  $dH$ ) sont des différentielles totales, montrez que :

$$l = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad h = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

# Exercice: Identités thermodynamiques et coefficients calorimétriques

3) Application au gaz parfait : en utilisant les deux écritures de  $dS$  et le fait que l'on puisse écrire :

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

Retrouver la relation de Meyer :  $C_P = C_V + R$

4) En supposant que  $\gamma = C_P / C_V$  est une constante et en utilisant la relation de Meyer montrer que  $C_P$  et  $C_V$  sont des constantes et déduire de 2) que  $U$  et  $H$  sont des fonctions de la température uniquement (à nombre de moles fixé). Donner leur expression en fonction de  $n$ ,  $R$ ,  $\gamma$ ,  $T$  et de constantes adéquates

# Exercice: Identités thermodynamiques et coefficients calorimétriques

1.  $\delta Q_{rev} = nC_V dT + l dV = nC_P dT + h dP$

2. Au cours d'une transformation réversible :

$$dU = \delta Q_{rev} - P dV = nC_V dT + (l - P) dV$$

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{nC_V}{T} dT + \frac{1}{T} dV = \frac{nC_P}{T} dT + \frac{h}{T} dP$$

$$dH = \delta Q_{rev} - V dP = nC_P dT + (h + V) dP$$

$dU$  est une différentielle total donc  $\left[ \frac{\partial(nC_V)}{\partial V} \right]_T = \left[ \frac{\partial(l - P)}{\partial T} \right]_V \Rightarrow \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial l}{\partial T} \right]_V - \left[ \frac{\partial P}{\partial T} \right]_V$

En faisant de même pour  $dS$ :  $\left[ \frac{\partial(nC_V/T)}{\partial V} \right]_T = \left[ \frac{\partial(1/T)}{\partial T} \right]_V \Rightarrow \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial(nC_V)}{\partial V} \right]_T = \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial l}{\partial T} \right]_V - \frac{l}{T^2}$

En combinant ces deux résultats, on obtient :  $l = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

# Exercice: Identités thermodynamiques et coefficients calorimétriques

On fait de meme avec le couple  $dH$  et  $dS$ :

$$\left[ \frac{\partial(nC_P)}{\partial P} \right]_T = \left[ \frac{\partial(h+V)}{\partial T} \right]_P = \left[ \frac{\partial h}{\partial T} \right]_P + \left[ \frac{\partial V}{\partial T} \right]_P$$

$$\left[ \frac{\partial\left(nC_P/T\right)}{\partial P} \right]_T = \left[ \frac{\partial\left(h/T\right)}{\partial T} \right]_P \Rightarrow \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial(nC_P)}{\partial P} \right]_T = \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial h}{\partial T} \right]_P - \frac{h}{T^2}$$

Ce qui donne :

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

## Exercice: Identités thermodynamiques et coefficients calorimétriques

3. On calcule  $l$  et  $h$  pour le gaz parfait qui vérifie la loi de Mariotte  $PV = nRT$ :

$$l = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = T \frac{nR}{V} = P \quad \text{et} \quad h = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -T \frac{nR}{P} = -V$$

Puis, on remplace:  $dT = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV + \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP$  dans les deux écritures de  $dS$ :

$$\frac{nC_V}{T} dT + \frac{l}{T} dV = \frac{nC_P}{T} dT + \frac{h}{T} dP$$

En identifiant les coefficients devant l'une ou l'autre des variations infinitésimales  $dV$  ou  $dP$ , on obtient la relation de Meyer:  $C_P = C_V + R$

# Exercice: Identités thermodynamiques et coefficients calorimétriques

4. De Meyer et  $\gamma$  on déduit:

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1} = cste \quad \text{et} \quad C_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} = cste$$

Compte tenu des valeurs de  $l$  et  $h$ , on a donc:

$$dU = nC_V dT \text{ et } dH = nC_P dT$$

En intégrant les différentielles on obtient :

$$U = U_0 + n \frac{R}{\gamma - 1} T \quad \text{et} \quad H = H_0 + n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} T$$

Où  $U_0$  et  $H_0$  sont des constants (valeurs des fonctions d'état à  $T = 0\text{K}$ ).

Leurs variations dans une transformation quelconque ne dépendent que de la variation de température subie par le gaz.