

## 1 Coefficients pour le gaz parfait

1. Calculez les coefficients de dilatation et de compressibilité  $\alpha$  et  $\kappa$  d'un gaz parfait (dont vous connaissez l'équation d'état).
2. Connaissant l'entropie d'un gaz parfait :  $S = S_0 + C_V \ln(PV^\gamma)$ , déterminez les coefficients de dilatation et de compressibilité  $\alpha_S$  et  $\kappa_S$ , ainsi que la chaleur spécifique à pression constante.

## 2 Égalités de Maxwell

1. Écrivez les égalités de Maxwell que l'on peut tirer de  $U$ ,  $U - TS$ ,  $U + PV$  et  $U + PV - TS$ .
2. Sans regarder vos résultats précédents, déterminez quelle fonction d'état on doit utiliser pour trouver une équation de Maxwell faisant intervenir  $(\frac{\partial S}{\partial V})_T$ . Même question pour  $(\frac{\partial S}{\partial P})_T$ .
3. Saurez vous trouver une relation entre  $(\frac{\partial P}{\partial S})_T$  et  $\alpha$ ?

## 3 Bloc de cuivre

On augmente la pression d'un bloc de cuivre de 500g de 0 à 5000 atmosphères en gardant sa température constante à 100°K (mais comment réaliser ceci expérimentalement?). On observe que la densité, la compressibilité isotherme et le coefficient de dilatation et la chaleur spécifique à pression constante sont à peu près constant lors de cette expérience, et valent :  $\rho = 9.1 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ ,  $\kappa = 0,73 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ ,  $\alpha = 31,5 \cdot 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$  et  $c_P = 253 \text{ J/kg/deg}$ .

1. Écrivez la différentielle de  $S$  par rapport à  $T$  et  $P$ , et calculez la chaleur échangée lors du processus (vous devrez utiliser une identité de Maxwell).
2. Écrivez la différentielle de  $V$  par rapport à  $T$  et  $P$  et calculez le travail échangé lors du processus.
3. Quelle est la variation d'énergie interne?
4. Si l'on fait maintenant cette transformation adiabatiquement, quelle est la variation de température? Pour répondre à cette question, utilisez la différentielle de  $S$  par rapport à  $P$  et  $T$  que vous avez utilisé au numéro 1.

## 4 Équation d'état

On a mesuré la compressibilité isotherme  $\kappa$  et le coefficient de dilatation  $\alpha$  pour un gaz. Ces coefficients suivent approximativement les lois :

$$\alpha = \frac{R}{RT + bP}$$
$$\kappa = \frac{RT/P}{RT + bP}$$

Trouvez l'équation d'état de ce gaz. Pour fixer votre constante d'intégration, prenez la limite de très faible pression (grande dilution), où l'approximation du gaz parfait devient valable.

## 5 La détente de Joule (examen 2003-2004)

On considère deux enceintes A et B (dont les parois sont rigides et adiabatiques) séparées par une paroi rigide. L'enceinte A a un volume  $V$  et l'enceinte B un volume très petit, noté  $dV$ . Au début de l'expérience, l'enceinte A contient  $n$  moles d'un fluide inconnu (pas forcément un gaz parfait!), et l'enceinte B est vide. On retire la paroi.

1. Ce processus est infinitésimal car les variations de volume et de température du gaz sont toutes petites. Par ailleurs, lors de ce processus,  $\delta W = 0$  et  $\delta Q = 0$ . Pouvez-vous justifier ceci? Que peut-on dire de la variation d'énergie interne  $dU$ ?

2. Ce processus est-il réversible? Que peut-on en conclure quant à la variation d'entropie du gaz lors de ce processus?

3. Afin d'étudier ce qui se passe lors de la détente, on veut calculer  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ .

a) Comment pourrait-on mesurer cette quantité expérimentalement? Expliquez pourquoi on s'intéresse ici à une dérivée à énergie interne constante.

b) Écrivez la différentielle de l'énergie interne en fonction de  $dS$  et  $dV$ .

c) Écrivez la différentielle de  $S$  par rapport à  $dV$  et  $dT$ , et reportez cette expression dans la différentielle de l'énergie interne.

d) À partir de l'expression précédente, exprimez la différentielle de  $T$  par rapport à  $dU$  et  $dV$  (très simple!) et déduisez-en  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ .

e) En utilisant une égalité de Maxwell, et les relations entre dérivées partielles, exprimez  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$  en fonction de  $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ ,  $C_V$  et  $P$ .

f) Il est important pour la suite que ce résultat soit juste. Vérifiez le résultat précédent (analyse dimensionnelle, etc.).

4. (Cette question est indépendante de la suite) Considérons un gaz de Van der Waals, dont l'équation d'état est donnée par :

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

où  $a$  et  $b$  sont deux constantes positives. Calculez  $\beta$ , et insérez cette expression dans le résultat de la question 3e). Simplifiez votre expression en utilisant l'équation d'état (la température doit disparaître). Quelle conclusion qualitative peut-on tirer du signe de  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$  quant à la variation de température lors du processus de détente?

5. On considère un autre fluide (ni un gaz parfait, ni un gaz de Van der Waals). On trouve que, lors de la détente de ce fluide, la température ne varie pas. Que vaut alors  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ ? Déduisez-en une relation entre  $\beta$  et  $T$ .

6. Montrez que cette relation entre  $\beta$  et  $T$  implique que la pression est proportionnelle à la température :  $P = T f(V)$ .

7. (N'abordez cette question que si il vous reste du temps) Montrez que pour notre fluide, la chaleur spécifique à volume constant est indépendante du volume (à température fixée). Vous pourrez par exemple calculer  $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$  et montrer que cette dérivée partielle est nulle.

## 6 Encore des dérivées partielles

Considérons un système dont l'état peut être caractérisé par quatre variables d'état que l'on appelle A, B C et D, et dont deux seulement sont indépendantes. Dans nos applications suivantes, les quatre variables seront S, V, P et T.

1. Écrivez les différentielles exactes de A par rapport à B et C, de A par rapport à C et D et de B par rapport à C et D.

2. Reportez la différentielle de B dans la première différentielle de A, et comparez avec la seconde différentielle de A. Vous pouvez en déduire deux égalités entre dérivées partielles.

3. Considérons les capacités calorifiques à pression et à volume constant. Comment feriez-vous pour mesurer ces quantités expérimentalement ? Comment peut-on exprimer ces quantités sous forme de dérivées partielles ?

4. En utilisant une des deux égalités entre dérivées partielles trouvées précédemment, et en utilisant une égalité de Maxwell, trouvez une expression de  $C_P - C_V$  en fonction de  $\alpha$ ,  $\kappa$ , T et V

5. Considérons les compressibilités adiabatiques et isothermes  $\kappa_S$  et  $\kappa$ . Comment vous y prendriez vous pour mesurer expérimentalement ces quantités ? Comment peut-on exprimer ces quantités en terme de dérivées partielles ?

6. En utilisant les égalités entre dérivées partielles trouvées précédemment, trouvez une expression reliant  $C_P$ ,  $C_V$ ,  $\kappa$  et  $\kappa_S$ .

## 7 Positivité de la chaleur spécifique (partiel 2003-2004)

On se propose de montrer dans cet exercice que la chaleur spécifique à volume constant est toujours positive.

1. Considérons la différentielle de l'énergie interne par rapport à T et V :

$$dU = AdT + BdV$$

Pour exprimer A et B en fonction de  $\alpha$ ,  $\kappa$  et  $C_V$  :

a) écrivez la différentielle de U en fonction de dS et dV ;

b) remplacez le dS par une expression faisant intervenir dT et dV ;

c) utilisez les égalités de Maxwell et les égalités sur les dérivées partielles pour exprimer A et B en fonction de  $\alpha$ ,  $\kappa$  et  $C_V$ .

2. Pour un gaz parfait, calculez B. Quelle est la conséquence de ce résultat ?

3. Considérons un système isolé thermiquement et mécaniquement (ça n'est pas forcément un gaz parfait). Que peut-on dire de l'énergie interne de ce système ?

4. On coupe notre système en deux sous-systèmes identiques  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$ , **dont les volumes sont fixés**, mais qui peuvent échanger de l'énergie sous forme de chaleur. Reliez la variation d'énergie interne  $dU_1$  de  $\Sigma_1$  à la variation de température  $dT_1$ . Même question pour  $\Sigma_2$ . Exprimez  $\frac{dT_2}{dT_1}$  en fonction de  $C_V(T_1)$  et de  $C_V(T_2)$ . Remarquez que, par conséquent,  $dT_2$  n'est pas indépendant de  $dT_1$ . Autrement dit, si l'on connaît  $C_V(T)$ , on peut en principe trouver la fonction  $T_2(T_1)$ .

5. Calculez la variation d'entropie  $dS_1$  et  $dS_2$  de  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  lors de cette transformation. Quelle est la variation d'entropie de l'univers ?

6. Quelle contrainte sur l'entropie nous donne le second principe de la thermodynamique lorsqu'on se trouve à l'équilibre ? Que peut-on en déduire sur  $\frac{dS}{dT_1}$  ? sur  $\frac{d^2S}{dT_1^2}$  ?

7. En utilisant les résultats des questions 4 et 5, calculez  $\frac{dS}{dT_1}$ . Déduisez-en à quelle condition sur  $T_1$  et  $T_2$  le système est à l'équilibre ? Interprétation ?

8. En partant de votre expression pour  $\frac{dS}{dT_1}$ , calculez  $\frac{d^2S}{dT_1^2}$ , et évaluez cette expression à l'équilibre. Que peut-on conclure sur  $C_V$  ?