Exercice 1 : énergie interne et entropie d'un gaz réel

Une mole d'un gaz réel est décrite par l'équation d'état de Clausius :

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

Et par le comportement limite de sa capacité thermique à volume constant pour les grands volumes :

$$\lim_{V\to\infty} C_V(V,T)=\frac{3R}{2}$$

a) Déterminer les coefficients l et C_V.

b) En déduire les expressions de l'énergie interne et de l'entropie.

Exercice 3 : gaz de photons

L'énergie interne d'un gaz de photons est reliée à son volume et à sa pression par la relation $U=3pV$. En outre la pression p ne dépend que de la température T. En exploitant la différentielle dU, montrer que pour ce gaz, on a $l=4p$. En déduire l'expression de $p(T)$ à une constante multiplicative près.

Corrigé des exos du chapitre VI
Conséquences des principes de la thermo...

Exo 1 : a. On sait que $dU = C_v dT + (\ell - p)dV$ et $dS = \frac{C_v}{T}dT + \frac{\ell}{T}dV$

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

$$\left(\frac{\partial (C_v/T)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial(\ell/T)}{\partial T}\right)_V \Leftrightarrow \frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_V - \frac{\ell}{T^2}$$

par identification on obtient $\ell = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

puis en reportant cette expression dans (1), $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$

or ici $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2}$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} + \frac{a}{T^2V^2} \Rightarrow \ell = \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{TV^2} = \boxed{p + \frac{2a}{TV^2} = \ell}$$

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = T\left(-\frac{2a}{T^3V^2}\right) = \frac{-2a}{T^2V^2}$$

on peut intégrer cette expression à température constante :

$$C_v = \frac{2a}{T^2V} + \underbrace{f(T)}_{\text{fonction ne dépendant pas de } V}$$

Avec $\lim_{V \to \infty} C_v(V,T) = \frac{3R}{2} = f(T)$ on en déduit

$$\boxed{C_v = \frac{2a}{T^2V} + \frac{3R}{2}}$$

b. $dS = \frac{C_v}{T}dT + \frac{\ell}{T}dV$ devient avec les expressions de ℓ et C_v trouvées ci-dessus $dS = \left(\frac{2a}{T^3V} + \frac{3R}{2T}\right)dT + \left(\frac{R}{V-b} + \frac{a}{T^2V^2}\right)dV$

soit $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{2a}{T^3V} + \frac{3R}{2T}$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V-b} + \frac{a}{T^2V^2}$$

on intègre la première expression à volume constant :

$S(T,V) = -\frac{a}{T^2V} + \frac{3R}{2}\ln T + g(V)$ ↳ fonction ne dépendant pas de T.

②

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{T^2V^2} + g'(V) \underset{\text{identification}}{=} \frac{a}{T^2V^2} + \frac{R}{V-b}$$

d'où $g'(V) = \frac{R}{V-b}$

soit $g(V) = R\ln(V-b) + C$

Finalement, l'entropie s'écrit à une constante près :

$$\boxed{S = \frac{3R}{2}\ln T - \frac{a}{T^2V} + R\ln(V-b) + C}$$

on obtient U de la même façon :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V = \frac{2a}{T^2V} + \frac{3R}{2} \longrightarrow U(T,V) = \frac{3}{2}RT - \frac{2a}{TV} + k(V)$$

$$\downarrow \frac{\partial}{\partial V}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = l - p = \frac{2a}{TV^2} \quad \underset{\text{identificat°}}{\longleftrightarrow} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{2a}{TV^2} + k'(V)$$

$k'(V) = (0)$ $\quad k(V) = K$ constante

$$\boxed{U(T,V) = \frac{3}{2}RT - \frac{2a}{TV} + K}$$

Exo3 : $U = 3pV$

or $dU = C_v dT + (\ell - p) dV$

on veut exprimer dU avec les variables T et V, à partir de $U = 3pV$

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

$$dU = 3V \frac{dp}{dT} dT + 3p\, dV$$ car p ne dépend que de T.

d'où $C_v = 3V \dfrac{dp}{dT}$

$\ell - p = 3p \longrightarrow \boxed{\ell = 4p}$

or $\ell = T \left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

soit $\ell = T \dfrac{dp}{dT} = 4p \Longleftrightarrow \dfrac{dp}{dT} = \dfrac{4p}{T} \Longleftrightarrow \dfrac{dp}{p} = 4 \dfrac{dT}{T}$

par intégration on obtient $\ln p - \ln p_0 = 4 \ln T - \ln T_0$.

d'où $\ln p = \ln T^4 + c^{te} \longrightarrow \boxed{p = \sigma T^4}$