Deuxième principe:

Loi de Laplace:

- **Démontrer l'expression de l'entropie pour n moles de gaz parfait (γ étant supposé indépendant de T) en fonction de P et V .**
- **En déduire la loi $PV^{\gamma}=constante$ pour une transformation isentropique.**

En utilisant la loi de Laplace, dans le cas du gaz parfait précédent:

- **comparer le coefficient de compressibilité isotherme et le coefficient de compressibilité isentropique**
- **comparer la pente d'une isotherme et la pente d'une isentropique se coupant en un point dans le diagramme de Clapeyron.**

Réponse:

Entropie en fonction de *P* et *V*:

On part de l'expression de $dS(T,V)$ ou de $dS(T,P)$. Par exemple:

$dH=nC_{p,m}dT=T\,dS+V\,dP$ d'où

$$dS=-nR\frac{dP}{P}+nR\frac{\gamma}{\gamma-1}\frac{dT}{T}$$

On écrit $\frac{dT}{T}$ en fonction des variables adoptées en opérant une différentielle logarithmique sur l'équation d'état:

$$PV=nRT$$

$$\ln(P)+\ln(V)=\ln(nR)+\ln(T)$$

On différencie:

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

On a donc:

$$dS=-nR\frac{dP}{P}+nR\frac{\gamma}{\gamma-1}(\frac{dP}{P}+\frac{dV}{V})$$

$$dS=n\frac{R}{\gamma-1}\frac{dP}{P}+nR\frac{\gamma}{\gamma-1}\frac{dV}{V}$$

$$dS=n\frac{R}{\gamma-1}(\frac{dP}{P}+\gamma\frac{dV}{V})$$

$$dS=n\frac{R}{\gamma-1}(d\ln(P)+\gamma\, d\ln(V))$$

$$dS=n\frac{R}{\gamma-1}d\ln(PV^{\gamma})$$

et finalement

$$S=\frac{nR}{\gamma-1}\ln(PV^{\gamma})+S_0$$

Transformation isentropique:

Pour une transformation isentropique, on aura donc:

$$PV^{\gamma}=Constante$$

Coefficients de compressibilité:

isotherme:

$$\chi_T=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

ou pour faciliter le calcul

$\chi_T=-\frac{1}{V}\frac{dV}{dP}$ à T constant

On écrit l'équation de la transformation à T constant en variables P,V :

$PV=nRT=constante$

On fait la différentielle logarithmique:

$$\frac{dP}{P}+\frac{dV}{V}=0$$

$$\frac{1}{dP}\frac{dV}{V}=-\frac{1}{P}$$

$$\chi_T=\frac{1}{P}$$

isentropique:

$$\chi_S=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$$

ou pour faciliter le calcul

$\chi_S=-\frac{1}{V}\frac{dV}{dP}$ à S constant

On écrit l'équation de la transformation à S constant en variables P,V :

$PV^{\gamma}=constante$

On fait la différentielle logarithmique:

$$\frac{dP}{P}+\gamma\frac{dV}{V}=0$$

$$\frac{1}{dP}\frac{dV}{V}=-\frac{1}{\gamma}\frac{1}{P}$$

$$\chi_S=\frac{1}{\gamma}\frac{1}{P}$$

donc

$$\frac{\chi_T}{\chi_S}=\gamma>1$$

Pentes dans le diagramme de Clapeyron:

pente de l'isotherme:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=-\frac{1}{\chi_T V} \quad (<0)$$

pente de l'isentropique:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S=-\frac{1}{\chi_S V} \quad (<0)$$

pente isentropique / pente isotherme:

$$\frac{pente\,isentropique}{pente\,isotherme}=\frac{\chi_T}{\chi_S}=\gamma \quad (>1)$$

la courbe isentropique est donc plus inclinée que la courbe isotherme.