

THERMODYNAMIQUE (TD 3)
Gaz parfait - Gaz réel - Coefficients thermoélastiques - Transformations

EXERCICE 1 :

L'équation d'état de n moles d'un gaz parfait occupant le volume V est : $PV = nRT$

1/ Déterminer l'unité du produit PV dans le système international d'unités (SI).

2/ Sachant qu'une mole de gaz parfait occupe un volume de 22,4 litres dans les conditions normales de pression et de température ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 273,15 \text{ K}$), Calculer la valeur de R dans le système SI.

3/ Pour un gaz parfait de masse molaire M, déterminer la pression $P(z)$ à l'altitude z pour une température T uniforme ($T = \text{constante}$). g sera supposée constante et on prendra $P(0) = P_0$.

4/ On admet maintenant que pour l'atmosphère terrestre, la température T décroît avec l'altitude selon la relation : $\frac{dT}{dz} = -a$ (a est une constante positive). g est supposée constante. P_0 et T_0 désignent respectivement la pression et la température au niveau du sol. L'air est considéré comme un gaz parfait de masse molaire M.

On note : $\Phi = \frac{Mg}{Ra}$

a/ Exprimer la pression $P(z)$ de l'air en fonction de T , P_0 , T_0 et Φ .

b/ Déterminer la masse volumique $\rho(z)$ de l'air en fonction de T , T_0 , Φ et la masse volumique ρ_0 (P_0 , T_0).

EXERCICE 2 :

Les coefficients thermoélastiques pour un fluide quelconque sont :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P ; \quad \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad \chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

1/ Montrer la relation générale : $\frac{\chi \beta}{\alpha} = \frac{1}{P}$

2/ Déterminer les expressions des coefficients α_0 ; β_0 et χ_0 relatifs au gaz parfait. Donner les valeurs de ces coefficients dans les conditions normales de pression et de température. On précisera l'unité de chaque coefficient.

3/ Soit une mole de gaz réel qui vérifie l'équation : $P(V - b) = RT$ où b est une constante positive.

a/ Montrer pour ce gaz que : $\alpha = \alpha_0 \left(1 - \frac{b}{V} \right)$ et $\chi = \chi_0 \left(1 - \frac{b}{V} \right)$

b/ Sachant que $b < V$, comparer les propriétés de dilatation et de compressibilité

de ce gaz avec celles correspondant au gaz parfait.

EXERCICE 3 :

On considère maintenant 1 mole d'un gaz réel obéissant à l'équation de Van der

Waals :
$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (a \text{ et } b \text{ sont deux constantes}).$$

1/ Préciser les unités de a et de b dans le système SI.

2/ Par différentiation de l'équation d'état, retrouver la relation suivante :

$$dP = \frac{R}{V - b} dT + \left(\frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V - b)^2} \right) dV$$

3/ Déterminer les expressions des coefficients thermoélastiques α , β et γ du gaz en fonction de T et V .

EXERCICE 4 :

Sachant que b est très faible devant le volume V , montrer que l'équation de Van der Waals pour une mole peut s'écrire sous la forme suivante :

$$PV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \right)$$

B , C et D (coefficients du viriel) sont des fonctions pouvant dépendre de T , a et b .
(On utilisera l'approximation : $(1 - x)^{-1} \approx 1 + x + x^2 + x^3$ quand x est petit)

EXERCICE 5 :

Trouver l'équation d'état d'un fluide pour lequel :

$$\alpha = \frac{3k_1 T^3}{V} \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{k_2}{V} \quad (k_1 \text{ et } k_2 \text{ sont deux constantes})$$

EXERCICE 6 :

Un gaz parfait subit le cycle ABCA constitué des trois transformations suivantes :

- | AB (détente isotherme),
- | BC (échauffement isochore),
- | CA (refroidissement isobare).

Le volume du gaz à l'état B est le double du volume à l'état A.

1/ Trouver la relation entre la pression P_B à l'état B et la pression P_A à l'état A.

2/ Représenter l'allure du cycle ABCA dans le diagramme $P = P(V)$ de Clapeyron.
Dans quel sens est décrit ce cycle ?

3/ Déterminer la température du gaz à l'état C sachant que la température à l'état A

1
8

Exercice 1:

$$1/[PV] = \frac{N}{m^2} \cdot m^3 = N \cdot m \Leftarrow \text{Energie}$$

(Joule)

$$2/R = \frac{PV}{nT} \Rightarrow R \text{ en J, mol}^{-1}, K^{-1}$$

$$R = \frac{1,013,10^5 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3}}{273,15} \simeq 8,31 \text{ J, mol}^{-1}, K^{-1}$$

3/ g est supposée constante.

$$dP = -\rho, g, dz = -\frac{m}{V}, g, dz$$

$$\text{or } \frac{m}{V} = \frac{MP}{RT} \Rightarrow \frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT}, dz$$

$$\Rightarrow \ln P = -\frac{Mg}{RT} z + \text{cste}'$$

$$\Rightarrow P(z) = \text{cste}' \exp\left(-\frac{Mg}{RT} z\right)$$

or pour $z=0$, on a $P(0) = P_0$

$$\Rightarrow P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{Mg}{RT} z\right)$$

4/ L'air sera considéré comme un gaz parfait de masse molaire M , $g = \text{cste}$
 On pose : $\phi = \frac{Mg}{Ra}$

(R constante des gaz parfaits)

$$\frac{dT}{dz} = -\alpha \Rightarrow T(z) = -\alpha z + C$$

or pour $z=0$, on a : $T(0)=T_0$

$$\Rightarrow C = T_0 \Rightarrow T(z) = -\alpha z + T_0$$

$$dP = -\rho g dz \text{ avec } \rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{R(T_0 - \alpha z)}$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{Ra} \cdot \frac{z}{(T_0 - \alpha z)} dz$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{-\phi \alpha}{(T_0 - \alpha z)} dz$$

$$\Rightarrow \ln\{P\} = \ln(T_0 - \alpha z)^\phi + C$$

$$\Rightarrow P(z) = C' \cdot (T_0 - \alpha z)^\phi$$

or pour $z=0$; $P(z=0) = P_0 = C' T_0^\phi$

$$\Rightarrow C' = \frac{P_0}{T_0^\phi} \Rightarrow P(z) = P_0 \cdot \left(\frac{T_0 - \alpha z}{T_0}\right)^\phi$$

$$\text{d'où : } P(z) = P_0 \cdot \left(\frac{T(z)}{T_0}\right)^\phi$$

$$\text{b)} \quad PV = \frac{m}{N} RT \quad P_0 V_0 = \frac{m}{N} R T_0 \quad P = \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{N} \\ P = \frac{m}{V} = \frac{m}{RT} P = P_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^\phi = \frac{T_0}{T} P_0 = P_0 \cdot P_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\phi-1}$$

Exercice 2:

3/
8

Appel

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

coefficient de dilatation thermique à pression constante

$$\beta = \frac{1}{P} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

coefficient d'augmentation de pression isochore

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

coefficient de compressibilité isotherme

$$\checkmark \quad \frac{\chi \beta}{\alpha} = \frac{- \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \cdot \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}$$

$$\text{ou } \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\Rightarrow \frac{\chi \beta}{\alpha} = \frac{1}{P} \Leftrightarrow \alpha = \chi, \beta, P$$

2) Gaz parfait : $PV = nRT$

$$\alpha_0 = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V}, \quad \frac{nR}{P} = \frac{1}{T}$$

$$\beta_0 = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{P}, \quad \frac{nR}{V} = \frac{1}{T}$$

$$\chi_0 = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \underset{\text{normale}}{=} - \frac{1}{V} \left(- \frac{nRT}{P^2} \right) = \frac{1}{P}$$

Dans les conditions (1 atm ; 273,15 K)

$$\alpha_0 = \beta_0 = \frac{1}{273,15} \simeq 3,661 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$\chi_0 = \frac{1}{10^5} = 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$$

3/ Gaz réel : $P(V-nb) = nRT$

/ 1 mole $\Rightarrow P(V-b) = RT \Leftrightarrow (1-\frac{b}{V}) = \frac{RT}{PV}$

$$\begin{aligned}\chi &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \cdot \frac{R}{P} = \frac{R}{PV} \\ &= \frac{1}{T} \cdot \frac{RT}{PV} \\ &= \frac{1}{T} \left(1 - \frac{b}{V} \right) \\ &= \chi_0 \left(1 - \frac{b}{V} \right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\chi &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \cdot \left\{ -\frac{RT}{P^2} \right\} \\ &= \frac{1}{P} \cdot \frac{RT}{PV} \\ &= \frac{1}{P} \cdot \left(1 - \frac{b}{V} \right) \\ &= \chi_0 \left(1 - \frac{b}{V} \right)\end{aligned}$$

/ $b < V$

Le gaz considéré est moins dilatable et moins compressible que le gaz parfait.

Exercice 3:

1/ Pour n moles, l'équation du gaz réel de Van der Waals s'écrit :

$$(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$$

a en $\frac{N}{m^2}$, (m^3, mol^{-1})²

$$= N \cdot m^4 \cdot mol^{-2}$$

$$= J \cdot m^3 \cdot mol^{-2}$$

b en m^3, mol^{-1}

$$\Rightarrow d\{(P + \frac{a}{V^2})(V - b)\} = d\{RT\}$$

$$\Rightarrow (V-b) \left\{ dP - \frac{2a}{V^3} dV \right\} + \left(P + \frac{a}{V^2} \right) dV = R dT$$

$$\Rightarrow (V-b)dP + \left\{ P + \frac{a}{V^2} - \frac{2a}{V^3}(V-b) \right\} dV = R dT$$

$$\text{avec } P + \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V-b}$$

$$\Rightarrow dP + \left\{ \frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3} \right\} dV = \frac{R}{(V-b)} dT$$

$$\text{d'où: } dP = \frac{R}{V-b} dT + \left\{ \frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2} \right\} dV \quad (*)$$

3% (*) a) $P = \text{cste}$

6/8

$$\Rightarrow \frac{R}{V-b} dT + \left\{ \frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2} \right\} dV = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{dV}{dT} = - \frac{R}{V-b} \cdot \frac{1}{\frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)}} \\ = \frac{-RV^3(V-b)}{2a(V-b)^2 - RTV^3}$$

$$\text{d'ou: } \alpha = \frac{1}{V}, \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{RV^2(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}$$

$$(*) \text{ a) } V = \text{cst} \Rightarrow dP = \frac{R}{V-b} dT$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{dP}{dT} = \frac{R}{V-b}$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}} \cdot \frac{R}{V-b}$$

$$\text{d'ou: } \beta = \frac{RV^2}{RTV^2 - a(V-b)}$$

$$(*) \text{ a) } T = \text{cste} \Rightarrow dP = \left\{ \frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2} \right\} dV$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{dV}{dP} = \frac{1}{\frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2}} \\ = \frac{V^3}{2a(V-b)^2 - V^3RT}$$

$$\text{d'ou: } \chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{V^2(V-b)^2}{RTV^3 - 2a(V-b)}$$

Pour 1 mole : Équation de van der waals

$$\text{Exercice 4 : } P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\Rightarrow PV = RT \left\{ \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV} \right\}$$

$$\text{or } \frac{V}{V-b} = \frac{1}{1-\frac{b}{V}} = 1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \frac{b^3}{V^3} + \dots$$

$$\Rightarrow PV = RT \left\{ 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \right\}$$

avec : $B = b - \frac{a}{RT}$; $C = b^2$; $D = b^3$

~~Exercice 5 : $\alpha, x \rightarrow$ Équation d'état du fluide ?~~ ~~L'appel~~ Exercice 2/ \checkmark $PV = nRT$ $\rightarrow x_1, P_1, T_1$

~~Exercice 5 : $\alpha, x \rightarrow$ Équation d'état du fluide ?~~

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{3k_1 T^3}{V}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 3k_1 T^3 \Rightarrow V = \frac{3}{4} k_1 T^4 + \psi(P) (*)$$

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{k_2}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -k_2$$

En tenant compte de (*) \Rightarrow

$$\psi(P) = -k_2 P + k_3 \quad (\text{où } k_3 \text{ est une constante})$$

D'où l'équation d'état :

$$V = \frac{3}{4} k_1 T^4 - k_2 P + k_3$$

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial P} = \frac{k_2}{V} \Rightarrow \frac{dV}{dP} = -k_2 \frac{dP}{V}$$

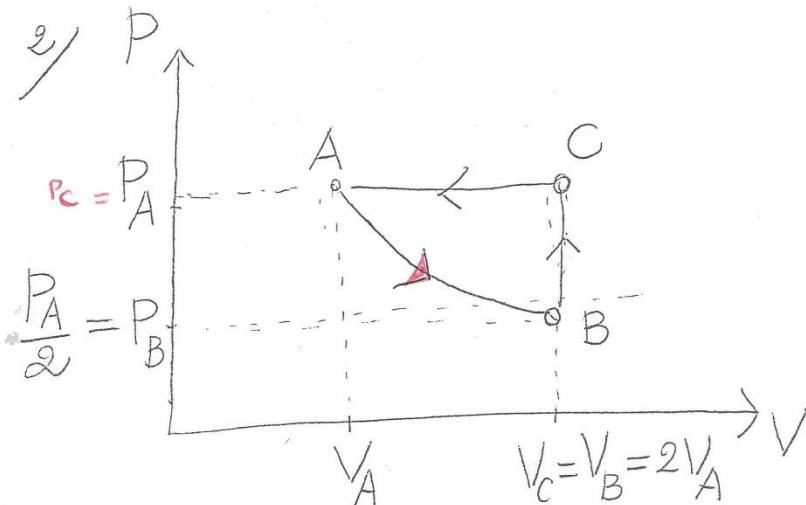
$$\psi = -k_2 P + k_3$$

Exercice 6 : gaz parfait

$$V_B = 2V_A$$

1/ AB isotherme $\Rightarrow P_A V_A = P_B V_B$

$$\Rightarrow \frac{P_B}{P_A} = \frac{V_A}{V_B} = \frac{1}{2} \Rightarrow P_B = \frac{P_A}{2}$$



3/ CA isobare : $P_C = P_A$

AB isotherme : $T_B = T_A = 300K$

BC isochore $\Rightarrow \frac{T_C}{P_C} = \frac{T_B}{P_B}$

$$\Rightarrow T_C = T_B \cdot \frac{P_C}{P_B} = T_A \cdot \frac{P_A}{P_B}$$

Donc : $T_C = 2T_A = 2 \cdot 300 = 600K$