

### 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  $M$ .

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

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

b/ Déterminer la masse volumique  $\rho(z)$  de l'air en fonction de  $T$ ,  $T_0$ ,  $\Phi$  et la masse volumique  $\rho_0$  ( $P_0$ ,  $T_0$ ).

##### 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  $\alpha_0$  ;  $\beta_0$  et  $\chi_0$  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 :  $P \cdot (V - b) = RT$  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 : 
$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = RT \quad (a \text{ et } b \text{ sont deux constantes}).$$

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  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\chi$  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 :

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

### 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

Exercice 1:

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

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

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

3/  $g$  est supposée constante,

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

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

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

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

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  $M$ ,  $g = \text{cte}$   
 on pose :  $\phi = \frac{Mg}{Ra}$

a/ ( $R$  constante des gaz parfaits)

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

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

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

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

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

$$\Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{-\phi a}{(T_0 - az)} \cdot dz$$

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

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

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

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

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

b/  $PV = \frac{m}{M} RT$   $P_0 V_0 = \frac{m}{M} RT_0$   $P = \frac{m}{V}$   
 $P = \frac{m}{V} = \frac{m}{V_0} \frac{V_0}{V} P = P_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^\phi \cdot \frac{T_0}{T} P_0 = P_0^2 \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\phi-1}$



## Exercice 2:

appel

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{coefficient de dilatation thermique à pression constante}$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \text{coefficient d'augmentation de pression isochore}$$

$$\chi = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \text{coefficient de compressibilité isotherme}$$

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

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

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

2/ Gaz parfait :  $PV = nRT$

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

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

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

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

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

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

$$3/ \text{ Gaz réel : } P(V - nb) = nRT$$

$$2/ \text{ 1 mole } \Rightarrow P(V - b) = RT \Rightarrow \left(1 - \frac{b}{V}\right) = \frac{RT}{PV}$$

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

$$= \frac{1}{T} \cdot \frac{RT}{PV}$$

$$= \frac{1}{T} \left( 1 - \frac{b}{V} \right)$$

$$= \alpha_0 \left( 1 - \frac{b}{V} \right)$$

$$\chi = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \frac{1}{V} \cdot \left\{ - \frac{RT}{P^2} \right\}$$

$$= \frac{1}{P} \cdot \frac{RT}{PV}$$

$$= \frac{1}{P} \cdot \left( 1 - \frac{b}{V} \right)$$

$$= \chi_0 \left( 1 - \frac{b}{V} \right)$$

$$b < V$$

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

### Exercice 3:

5/8

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

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

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

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

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

$$b \text{ en } m^3, \text{mol}^{-1}$$

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

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

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

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

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

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

3/ (\*)  $\bar{a} \quad P = \text{cste}$

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

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

$$= \frac{-RV^3(V-b)}{2a(V-b)^2 - RTV^3}$$

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

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

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

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

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

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

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

$$= \frac{2a(V-b)^2 - V^3RT}{V^3(V-b)^2}$$

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



Pour 1 mole: Equation de Van Der Waals

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

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

7/8

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

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

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

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

Equation d'etat d'un G.P.

$$PV = nRT$$

$$\rightarrow x_0, p_0, x_0$$

Exercice 5:

Rémi:  $x, x \rightarrow$  Equation d'etat du fluide? Rappel

Ex 2. 2/

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

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

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

En tenant compte de (\*)  $\Rightarrow$

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

D'où l'équation d'état:

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

1 seule variable  $\alpha = d$

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

$$d\varphi = -k_2 dP$$

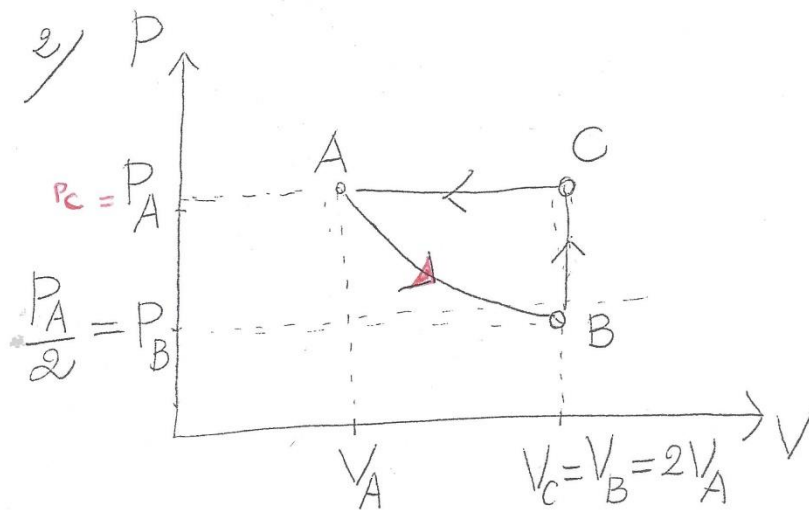
$$\varphi = -k_2 P + k_3$$

Exercice 6 : gaz parfait

$$V_B = 2 V_A$$

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 :  $T_B = T_A = 300 \text{ K}$

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

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

D'où :  $T_C = 2 T_A = 2 \cdot 300 = 600 \text{ K}$