

1. Calculs des coefficients thermoélastiques pour un gaz parfait

On rappelle la définition des coefficients thermoélastiques :

$$\alpha = \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{coefficient de dilatation volumique isobare.}$$

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

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

$$\chi_s = \left. \frac{-1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad \text{coefficient de compressibilité adiabatique.}$$

1.1 Donner l'équation d'état d'un gaz parfait et l'équation de Van der Waals d'un gaz réel pour une mole.

1.2 En déduire ces équations d'état pour n moles.

1.3 Calculer les coefficients thermoélastiques pour n moles de gaz parfait. Pour le calcul de χ_s , utiliser

l'équation d'état d'un gaz parfait lors d'une transformation adiabatique ($\delta Q = 0$) : $PV^\gamma = \text{cst}$ où $\gamma = C_p/C_v$.

2. Equation d'état d'un fluide quelconque.

Considérons les variables P, V, T reliées entre elles par l'équation d'état d'un fluide quelconque :

$$f(P, V, T) = 0$$

2.1 Exprimer la différentielle df de la fonction f(P, V, T). En déduire que $\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \times \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \times \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -1$.

2.2 Montrer que $\frac{\alpha}{\beta} = \chi_T \times P$.

3. Coefficients calorimétriques.

On exprime les échanges de chaleur d'un corps pur homogène en fonction des coefficients calorimétriques comme suit :

$$\delta Q = nC_V dT + l dV$$

$$\delta Q = nC_P dT + h dP \quad \text{pour n moles.}$$

$$\delta Q = \lambda dV + \mu dP$$

Soient les variables T, P, V reliées entre elles par l'équation d'état $f(T, P, V) = 0$. Chacune de ces variables peut être considérée comme une fonction des deux autres :

$$V = V(T, P) \quad P = P(T, V) \quad T = T(P, V)$$

3.1 Exprimer la différentielle dV et déterminer alors $C_p - C_v$ en utilisant les expressions de δQ ci-dessus.

3.2 De la même manière, déterminer μ et λ . Calculer ces deux coefficients pour un gaz parfait.

3.3 En posant $\gamma = C_p/C_v$, retrouver l'équation d'état d'un gaz parfait lors d'une transformation adiabatique

$$PV^\gamma = \text{cst}.$$

THERMO

1) - $\alpha, \beta, \chi_T, \chi_S$

dilatation isobare: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p = cte}$

" isochore: $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V = cte}$

compressibilité isotherme: $\chi_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T = cte}$

" adiabatique: $\chi_S = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S = cte}$

1.1 - Eq d'état d'un gaz parfait:
1.2

1 mole: $pV = RT$ V : Vol d'1 mole

N " : $pV = NRT$

- Gaz réel: VdW pour 1 mole:

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \text{ pour 1 mole}$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{interact moléculs - parois du récipient}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{covolume (moléculs à vol. propre)}}$

$$\left[\begin{array}{l} R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \\ p_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ atm} \\ T_0 = 273,15 \text{ K} = 0^\circ\text{C} \\ n = \frac{m}{M} \left(\begin{array}{l} \text{masse du gaz} \\ \text{masse molaire} \end{array} \right) \end{array} \right\} \text{condit normales}$$

- VdW pour ~~n~~ mols :

Pour 1 mole: Volume molaire $\frac{V}{n}$

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

$$\rightarrow \left\| \left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \right.$$

1.3 *

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

$$pV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{p}$$
$$dV = \frac{nR}{p} dT$$
$$\left(\frac{dV}{dT} \right)_p = \frac{nR}{p}$$

$$\rightarrow \left\| \alpha = \frac{nR}{Vp} = \frac{1}{T} \right.$$

$$* \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$pV = nRT \rightarrow p = \frac{nRT}{V}$$
$$\rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V}$$

$$\rightarrow \left\| \beta = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T} \right.$$

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

$$pV = nRT \quad \rightarrow \quad V = \frac{nRT}{p}$$

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

$$\rightarrow \left| \chi_T = \frac{nRT}{V p^2} = \frac{1}{p} \right.$$

$$\ast \quad \chi_s = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s$$



$$pV^\gamma = cte = \kappa$$

$$\begin{aligned} d(pV^\gamma) &= dp (V^\gamma) + p d(V^\gamma) \\ &= V^\gamma dp + p \gamma V^{\gamma-1} dV \end{aligned}$$

$$\text{or } d(pV^\gamma) = 0 \quad \text{car } pV^\gamma = cte$$

$$\rightarrow V^\gamma dp + p \gamma V^{\gamma-1} dV = 0$$

$$\rightarrow \frac{\partial V}{\partial p} = - \frac{V^\gamma}{V^{\gamma-1}} \cdot \frac{1}{p \gamma}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \chi_s &= - \frac{1}{V} \cdot - \frac{V^\gamma}{V^{\gamma-1}} \cdot \frac{1}{p \gamma} \\ &= \frac{1}{p \gamma} \end{aligned}$$

$$\left| \chi_s = \frac{1}{p \gamma} \right.$$

différentielle totale exacte :

2.)
2.1)

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{v,T} dp + \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{p,T} dv + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,v} dT = 0$$

Si $T = cte$, alors $dT = 0$ (système fermé)

$$\rightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{v,T} dp + \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{p,T} dv = 0$$

$$\rightarrow \frac{dp}{dv} = - \frac{(\partial f / \partial v)_{p,T}}{(\partial f / \partial p)_{v,T}}$$

Si $p = cte$, alors $dp = 0$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{p,T} dv + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,v} dT = 0$$

$$\rightarrow \frac{dv}{dT} = - \frac{(\partial f / \partial T)_{p,v}}{(\partial f / \partial v)_{p,T}}$$

Si $v = cte$, alors $dv = 0$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{v,T} dp + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,v} dT = 0$$

$$\rightarrow \frac{dT}{dp} = - \frac{(\partial f / \partial p)_{v,T}}{(\partial f / \partial T)_{p,v}}$$

$$\rightarrow \frac{dT}{dp} \cdot \frac{dv}{dT} \cdot \frac{dp}{dv} = - \frac{\cancel{\partial f / \partial v}}{\cancel{\partial f / \partial p}} \cdot - \frac{\cancel{\partial f / \partial T}}{\cancel{\partial f / \partial v}} \cdot - \frac{\cancel{\partial f / \partial p}}{\cancel{\partial f / \partial T}}$$

$$\left\| \frac{dT}{dp} \cdot \frac{dv}{dT} \cdot \frac{dp}{dv} = -1 \right.$$

2.2)

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\frac{1}{P} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} = \frac{P}{V} \cdot \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V}_{= - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \quad (\text{d'après (1)})$$

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

$$\left| \frac{\alpha}{\beta} = P \chi_T \right.$$

3)

3.1

$$\left. \begin{aligned} \textcircled{1} \quad dQ &= C_v dT + l dV \\ \textcircled{2} \quad dQ &= C_p dT + h dP \\ \textcircled{3} \quad dQ &= \lambda dV + \mu dP \end{aligned} \right\} \text{pour une mole}$$

pour n mols :

$$\left(\begin{array}{l} C_v \rightarrow n C_v \\ C_p \rightarrow n C_p \end{array} \right.$$

Système fermé : $f(p, V, T) = 0$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} p \rightarrow p(V, T) \\ V \rightarrow V(p, T) \\ T \rightarrow T(p, V) \end{array} \right.$$

Preons $V(p, T)$:

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

$$\textcircled{1} \Rightarrow dQ = C_v dT + l \left(\frac{\partial V}{\partial T} dT + \frac{\partial V}{\partial P} dP \right)$$

$$= \left(C_v + l \frac{\partial V}{\partial T} \right) dT + l \frac{\partial V}{\partial P} dP$$

par identification avec (2) :

$$\rightarrow \begin{cases} C_p = C_v + l \frac{\partial V}{\partial T} \\ h = l \frac{\partial V}{\partial p} \end{cases} \quad (4)$$

$$\rightarrow \boxed{C_p - C_v = l \frac{\partial V}{\partial T}} \quad (5)$$

3.2) Gaz parfait :

$$pV = RT \quad \rightarrow \quad T = \frac{p}{R} V$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{p}{R} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{V}{R}$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

en remplaçant ds (2) :

$$dQ = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + h dp$$

$$= C_p \frac{\partial T}{\partial V} dV + \left(C_p \frac{\partial T}{\partial p} + h \right) dp$$

$$= \lambda dV + \mu dp$$

$$\rightarrow \lambda = C_p \frac{\partial T}{\partial V}$$

$$\boxed{\lambda = C_p \frac{p}{R}}$$

$$\begin{aligned}
\mu &= C_p \frac{\partial T}{\partial p} + h \\
&= C_p \frac{\partial T}{\partial p} + l \frac{\partial v}{\partial p} \quad (\text{d'après (4)}) \\
&= \frac{\partial T}{\partial p} (l \frac{\partial v}{\partial T} + C_v) + l \frac{\partial v}{\partial p} \quad (\text{d'après (5)}) \\
&= C_v \frac{\partial T}{\partial p} + l \underbrace{\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v}_{= - \frac{\partial v}{\partial p}} + l \frac{\partial v}{\partial p} \\
&= C_v \frac{\partial T}{\partial p} \\
\rightarrow & \left| \mu = C_v \frac{V}{R} \right.
\end{aligned}$$

334: Adiabatique: $\Rightarrow dQ = 0$

$$\begin{aligned}
\rightarrow dQ &= \lambda dV + \mu dp = 0 \\
&= C_p \frac{p}{R} dV + C_v \frac{V}{R} dp = 0
\end{aligned}$$

posons $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$

$$\rightarrow C_p \frac{p}{R} dV = - C_v \frac{V}{R} dp$$

$$\frac{C_p}{C_v} \frac{p}{R} dV = - \frac{V}{R} dp$$

$$\gamma p dV = - V dp$$

$$\rightarrow \gamma \frac{dV}{V} = - \frac{dp}{p}$$

$$\rightarrow \gamma \int \frac{dV}{V} = - \int \frac{dp}{p}$$

$$\gamma \ln V = - \ln p + cte$$

$$\gamma \ln V + \ln p = cte$$

$$\ln V^\gamma p = cte$$

$$\rightarrow \underline{\underline{pV^\gamma = cte}}$$