

Thermodynamique feuille 2 – équation d'état, Chaleur et travail

Coefficients thermoélastiques

On caractérise expérimentalement un système physique fermé et homogène (pour lequel on a une relation $f(P, V, T) = 0$) par ses *coefficients thermoélastiques* : $\chi \triangleq -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$, $\alpha \triangleq \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$, et $\beta \triangleq \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$. Données : $g \approx 10(SI)$, compressibilité isotherme de l'eau : $\chi = 4,4 \times 10^{-10}(SI)$.

- Déterminer la valeur de ces coefficients pour une mole de gaz parfait.
- Déterminer χ pour un gaz de Joule, qui vérifie $P(V-b) = RT$, avec $b > 0$. Est-il plus ou moins compressible que le gaz parfait ?
- Quelle l'unité (SI) de χ ? Que devient le volume d'1kg d'eau au fond des océans (à $h \approx 5000m$ de profondeur, et en admettant que T est constante) ? Comparer au d'un gaz parfait qui serait soumis à la même pression
- Pour un système physique fermé et homogène, on a une relation $f(P, V, T) = 0$. Autrement dit P est fonction de V et de T. En déduire l'expression générale de dP en fonction de dT et dV. Dans cette expression, remplacer dT par son expression en fonction de dP et dV. En déduire que $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = 1$ et que $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -1$.

Rq. : toutes les relations équivalentes obtenues par permutation circulaire de P, V et T sont également vraies.

- Déduire de la question précédente la valeur de $\frac{\alpha}{\chi\beta}$. Vérifier la valeur obtenue dans le cas particulier du gaz parfait.

Coefficient thermoélastique - fonction implicite

Pour un fluide dont l'équation d'état peut s'écrire sous la forme $f(P, V, T) = 0$, le *coefficient de dilatation isobare* α est défini par $\alpha \triangleq \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$.

- En écrivant df en fonction de dP, dV et dT, puis en utilisant la contrainte $f(P, V, T) = 0$, montrer

$$\text{que : } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P,V}}{\left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_{P,T}} \quad (\text{lorsque } \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_{P,T} \neq 0).$$

Cette relation est particulièrement utile lorsqu'on ne sait pas isoler une variable comme V dans l'équation $f(P, V, T) = 0$. On rappelle par exemple l'équation d'état d'une mole de gaz de Van der Waals :

$$f(P, V, T) = \left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) - RT = 0, \text{ où } a \text{ et } b \text{ sont deux constantes (par exemple } a = 1,36 \text{ atm.L}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et}$$

$b = 0,0318 \text{ L.mol}^{-1}$ pour le dioxygène). P et T étant fixés, le volume V est défini *implicitement* par cette équation, bien que l'on ne donne pas son expression *explicite* en fonction de P et de T.

- En déduire que pour ce gaz, $\alpha = \frac{R}{PV - \frac{a}{V} + 2 \frac{ab}{V^2}}$.

Grandeurs intensives ou extensives

1. La variable $x = \frac{n}{V}$ est-elle intensive ou extensive ? Même question pour la variable $y = P \times V$.

Une constante est-elle intensive ou extensive ?

L'équation de Van der Waals s'écrit pour *une* mole de gaz : $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$.

2. En déduire l'équation correspondante pour n moles de gaz. Pour cela, vous vous demanderez à quels endroits il faut introduire n dans la formule précédente de façon à respecter l'intensivité ou l'extensivité des variables associées. *Indice : on ne peut pas sommer une variable intensive et une variable extensive. Elles doivent être toutes les deux intensives ou toutes les deux extensives.*

3. Même question pour l'équation d'état de Berthelot : $P(V - b) = RT - a \frac{(V - b)}{TV^2}$

4. Même question pour l'équation d'état de Dieterici : $P(V - b)e^{\frac{a}{RTV}} = RT$. *Remarque : l'argument d'une exponentielle (ou d'un sinus) est toujours une variable intensive sans dimension.*

Charles et Mariotte

On rappelle la *loi de Mariotte* $PV = a = \text{const}$ à T constante, et la *loi de Charles* $V = bT$, avec b constante à P constante.

1. Pour n donné, V est une fonction de T et de P . Exprimer dV en fonction de dT et dP .
2. En déduire que pour un gaz qui obéit à la fois à la loi de Mariotte et à la loi de Charles, on a : $\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$.
3. En déduire l'équation d'état pour une mole de ce gaz, puis pour n moles.

Chaleur et travail

1. On sort un bloc de plomb de masse $m_{pb} = 280g$ d'une étuve à la température $t = 98^\circ C$. On le plonge dans un calorimètre de capacité calorifique $C_{\text{calorimètre}} = 209J \cdot ^\circ C^{-1}$ contenant une masse $m_{\text{eau}} = 350g$. L'ensemble {eau+calorimètre} est à la température initiale $T_i = 16^\circ C$. On mesure la température d'équilibre $T = 17,7^\circ C$. On rappelle que $c_{\text{eau}} = 4,18J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$. Déterminer la capacité thermique (ou capacité *calorifique*) c_{pb} du plomb.
2. On referme un récipient cylindrique contenant un gaz, par un piston de masse $m = 50kg$ et d'aire $S = 1dm^2$. Le piston descend d'une hauteur $h = 10cm$. Quel est le travail total reçu par le gaz, sachant que l'air extérieur reste à la pression atmosphérique ?
3. Un dipôle ohmique de capacité thermique $C = 5J \cdot ^\circ C^{-1}$ et de valeur ohmique $R = 10\Omega$ est initialement à la température ambiante ($20^\circ C$). On le soumet à une tension $U = 220V$. Rappeler l'expression de la puissance dissipée par effet Joule. Au bout de combien de temps atteint-il sa température de fusion $T_f = 500^\circ C$?

4. Un gaz suit l'équation d'état de Van der Waals $(P + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$, où les coefficients a et b sont deux constantes. Exprimer le travail reçu par le gaz lors d'une compression isotherme (donc quasi-statique) du volume V_i au volume V_f . Application numérique pour $n = 1 \text{ mol}$ d'air comprimé à 25°C de $V_i = 24 \text{ L}$ à $V_f = 0,24 \text{ L}$. On donne pour l'air : $a = 0,136(\text{SI})$ et $b = 3,64 \times 10^{-5}(\text{SI})$. Quelle erreur relative est faite si on considère le gaz comme parfait ?

5. **Changement de variable.** On considère le calcul du travail W des forces de pression exercées sur un gaz parfait pour une transformation isotherme (quasi-statique) de l'état i vers l'état f . Exprimer la différentielle dV en fonction de dP , puis en déduire à nouveau l'expression de W .

6. **Adiabatique et isotherme.** Pour un gaz parfait, comparer en un point du diagramme $P = f(V)$ les pentes des courbes représentant :
 - Une transformation isotherme
 - Une transformation adiabatique quasi-statique (on rappelle que dans ce cas PV^γ est constant).
 Interpréter physiquement la différence, sachant que $\gamma > 1$.

Comparaison entre travail et énergie interne – forme différentielle exacte

On rappelle que l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique s'écrit : $U = \frac{3}{2}PV$.

1. En déduire une expression de la différentielle dU .
2. Intégrer cette expression entre un point de départ $A(V = 2\text{L}, P = 1\text{bar})$ et $C(V = 1\text{L}, P = 2\text{bar})$, en suivant deux chemins différents. Que vérifie-t-on ?
3. Obtient-on le même genre de résultats avec la *forme différentielle* $\delta W = -PdV$ entre les points A et C ?