

Coefficients thermoelastiques

$$1/ \quad PV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{P} \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{nRT}{P^2} \rightarrow \chi = \frac{nRT}{VP^2} = \frac{1}{P}$$

$$\text{et } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P} \rightarrow \alpha = \frac{nR}{PV} = \frac{1}{T}$$

$$P = \frac{nRT}{V} \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V} \rightarrow \beta = \frac{nR}{PV} = \frac{1}{T}$$

$$2/ \quad V = b + \frac{RT}{P} \rightarrow \frac{\partial V}{\partial P} = -\frac{RT}{P^2} \rightarrow \chi = \frac{RT}{VP^2} = \frac{1}{P} \frac{RT}{PV} \text{ avec } PV = Pb + RT$$

$$\rightarrow \chi = \frac{1}{P} \frac{1}{1 + \frac{Pb}{RT}} < \frac{1}{P}$$

Or χ mesure la compressibilité, donc le gaz de Joule est moins compressible que le gaz parfait

$$3/ \quad \chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \rightarrow \chi \sim \frac{1}{P} \rightarrow (\chi) = P_a^{-1}$$

À la profondeur h , $P \approx P_a + \rho gh \rightarrow \Delta P \approx \rho gh$ (pas rigoureusement exact car ρ varie très légèrement avec la profondeur)

$$\Delta V \approx -\chi V \Delta P = -\chi V \rho gh = -4,4 \times 10^{-10} \times 10^{-3} \times 10^3 \times 9,81 \times 5000 = -2,16 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$\text{Soit } \Delta V \approx -21,6 \text{ cm}^3$$

→ Le volume d'1 kg d'eau au fond des océans vaut environ 978 cm³.
à la pression atmosphérique

Pour un gaz parfait à T const : $\Delta P \approx 490 \text{ bar} \rightarrow P$ est x par 490 → V est divisé par 490
 → $V_{\text{au fond}} \approx 2 \text{ cm}^3$

$$4/ \quad dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV = \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V}_{a} dP + \underbrace{\left[\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \right]}_b dV$$

Soit $dP = a dP + b dV \rightarrow$ on en déduit $a=1$ et $b=0$.

• $a=1$ donne la première relation demandée

$$\bullet b=0 \text{ donne } \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \text{ or } \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \text{ donc } \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -1$$

$$5/ \quad \frac{\alpha}{\chi\beta} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \times \frac{1}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \times \frac{1}{P \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}} = -P \times \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = P$$

$$\text{Soit } \alpha = \beta \chi P$$

$$\text{GP: } \rightarrow \frac{\alpha}{\beta \chi} = \frac{1/T}{1/T \cdot 1/P} = P \rightarrow \alpha$$

Charles et Mariotte

$$1/ \quad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

$$2/ \quad V = \frac{a}{P} \text{ à } T \text{ const} \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{a}{P^2}; \quad V = bT \text{ à } P \text{ const} \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = b$$

$$\rightarrow dV = b dT - \frac{a}{P^2} dP \rightarrow \frac{dV}{V} = \frac{b}{V} dT - \frac{a}{VP^2} dP = \frac{1}{T} dT - \frac{1}{P} dP \quad (\text{c.f.d})$$

3/ Par intégration: $d(\ln P) + d(\ln V) = d(\ln T)$ soit $d \ln \left(\frac{PV}{T} \right) = 0$

Soit $PV = KT$ avec K une constante (qui ne peut dépendre que de n)

Or PV est extensive, T intensive, donc K est extensive $\rightarrow PV = nRT$ gaz parfait
 (en posant $K = nR$ constante)

Coefficients thermoélastiques

1/ $df = \left(\frac{\partial f}{\partial P} \right)_{V,T} dP + \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_{P,T} dV + \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P,V} dT = 0$ (car f est constante)
 si $P = \text{const}$ $\rightarrow \frac{dV}{dT} = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P,V} / \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_{P,T}$, or $\frac{dV}{dT}$ à $P = \text{const}$ est bien $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

2/ $\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P,V} = -R$; $\left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_{P,T} = -\frac{2a}{V^3} (V-b) + \left(P + \frac{a}{V^2} \right) \times 1$

$\rightarrow \alpha = \frac{1}{V} \frac{R}{P + \frac{a}{V^2} - \frac{2a}{V^3} (V-b)} = \frac{R}{PV - \frac{a}{V} + \frac{2ab}{V^2}}$

Grandeurs intensives / extensives

1/	Système seul	Système double
	$\frac{n}{V}$	$\frac{2n}{2V} = \frac{n}{V}$ inchangé $\rightarrow \frac{n}{V}$ intensive
	PV	$P \times 2V \rightarrow \times 2 \rightarrow$ extensif
	K constante	$K \rightarrow$ intensif

2/ $P + \frac{a}{V^2} \times n^2 \leftarrow \frac{n^2}{V^2}$ est intensif ; $V - b \times n \leftarrow nb$ est extensif
 (intensif) (extensif)

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

3/ $P(V - nb) = nRT - a \frac{n^3}{TV^2}$

4/ $P(V - nb) e^{\frac{na}{RTV}} = nRT$

Correction des exercices « chaleur et travail »

1. Le système étant globalement isolé, la chaleur reçue par l'eau et le calorimètre provient entièrement du plomb, ou encore que la somme algébrique des quantités de chaleur reçues par les différents éléments vaut zéro puisque l'ensemble est isolé, soit : $m_{Pb}c_{Pb}(T - T_0) + C_{calorimètre}(T - T_1) + m_{eau}c_{eau}(T - T_1) = 0$.
On isole facilement c_{Pb} et on trouve $c_{Pb} = 0,126 J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1} = 126 J \cdot kg^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$.
2. Entre deux états d'équilibre, la variation d'énergie cinétique du piston est nulle. Le travail reçu par le gaz est donc identique au travail reçu par le système { gaz + piston }, donc égal à la somme du travail des forces de pression $W = \int -P_{ex} dV = -P_{ex} \Delta V = P_{ex} Sh$ et du travail du poids $W = mg(z_{initial} - z_{final})$:
 $W = mgh + P_{ex} Sh = 50 \times 9,81 \times 0,10 + 1,013 \times 10^5 \times 10^{-2} \times 0,10 = 150 J$

3. Le travail électrique reçu par la résistance $W = P \Delta t = \frac{U^2}{R} \Delta t$ est entièrement transformé par celle-ci en chaleur $Q = C \Delta T$. On a donc $\Delta t = RC \Delta T / U^2 = 0,5 s$.
Remarque : l'énergie électrique reçue est généralement considérée comme un apport de travail, car le mouvement global des électrons dans le fil est ordonné.

4. $W = \int -P_{ex} dV = -\int_i^f P dV = -\int_i^f \left(\frac{nRT}{V-b} - \frac{an^2}{V^2} \right) dV = -nRT \ln \left(\frac{V_f - b}{V_i - b} \right) - an^2 \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right)$.

Application numérique :

$$W = -8,31 \times 293 \times \ln \left(\frac{2,4 \times 10^{-4} - 3,64 \times 10^{-5}}{2,4 \times 10^{-2} - 3,64 \times 10^{-5}} \right) - 0,136 \left(\frac{1}{2,4 \times 10^{-4}} - \frac{1}{2,4 \times 10^{-2}} \right) = 11,05 kJ$$

Pour un gaz parfait on aurait $W = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = 11,21 kJ$, soit 3,6% de plus. Il

faut moins travailler pour comprimer le gaz de Van Der Waals que pour comprimer un gaz parfait, car les forces d'interaction attractives facilitent cette compression. Dans un gaz de Van der Waals il y a 2 modifications par rapport au gaz parfait: le terme a/V^2 (interactions à distance), et le terme b (volume propre). Les forces d'interaction à distance sont attractives et facilitent la compression, alors que le terme " b " dans l'expression " $V-b$ " tend à rendre la compression plus difficile (forces répulsives). Dans cet exemple, la compression est plus facile que pour un gaz parfait. C'est donc que les forces attractives sont plus importantes que les forces répulsives. Pour cette compression *relativement* faible, le travail des forces d'interaction *attractives* est dominant.

5.

Changement de variable

• Rappel du cours : $W = \int -P dV \stackrel{\text{GP}}{=} \int -\frac{nRT}{V} dV \stackrel{\text{isotherme}}{=} -nRT \int \frac{dV}{V} = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

↑
quasi-statique

• Pour un GP, on a : $V = \frac{nRT}{P}$ donc $dV \stackrel{\text{isotherme: seule } P \text{ varie}}{=} nRT \times \left(\frac{-1}{P^2}\right) dP$

$$\text{donc } W = \int -P \times nRT \times \left(\frac{-1}{P^2}\right) dP = nRT \int_P \frac{1}{P} dP = nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

Or pour une transformation isotherme : $P_i V_i = nRT = P_f V_f$ donc $\frac{P_f}{P_i} = \frac{V_i}{V_f}$

donc $W = nRT \ln \frac{V_i}{V_f} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$ (on retrouve bien la première expression)

Adiabatique et isotherme



Isotherme:

$$PV = nRT \rightarrow \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} = 0$$

$$\rightarrow \frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V} \quad (\text{isotherme})$$

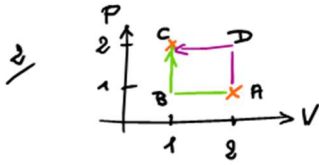
Adiabatique : $PV^\gamma = \text{const} \rightarrow \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \rightarrow \frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P}{V}$

→ La pente de l'adiabatique vaut γ fois celle de l'isotherme

Interprétation: Si on comprime un gaz ($V \downarrow$), la pression $\nearrow$ + vite si la chaleur ne peut pas sortir

Travail et énergie interne

1/ $du = d\left(\frac{3}{2}Pv\right) = \frac{3}{2}d(Pv) = \frac{3}{2}(PdV + VdP)$



Sur le trajet vert ABC: $\int_A^B du = \frac{3}{2} \int_A^B P dV = \frac{3}{2} P_A (V_C - V_A)$

$$\int_B^C du = \frac{3}{2} \int_B^C V dP = \frac{3}{2} V_C (P_C - P_A)$$

au total: $\int_{ABC} du = \frac{3}{2} [P_A V_C - P_A V_A + P_C V_C - V_C P_A] = \frac{3}{2} (P_C V_C - P_A V_A)$

Sur le trajet violet ADC: $\int_A^D du = \frac{3}{2} V_A (P_C - P_A)$; $\int_D^C du = \frac{3}{2} P_C (V_C - V_A)$

au total: $\int_{ADC} du = \frac{3}{2} [V_A P_C - V_A P_A + P_C V_C - P_C V_A] = \frac{3}{2} [P_C V_C - P_A V_A]$

On vérifie donc que $\int_{ABC} du = \int_{ADC} du = U(C) - U(A)$, autrement dit l'intégrale de du ne dépend pas du chemin suivi. Elle peut s'exprimer comme la variation de la fonction d'état U entre l'état initial A et l'état final C .

Remarque: on a aussi $du = \frac{3}{2} d(nRT) = \frac{3}{2} nR dT$ et $\int_A^C du = \frac{3}{2} nR (T_C - T_A)$ dans tous les cas.

3/ $\int_{ABC} -PdV = -P_A (V_C - V_A)$; $\int_{ADC} -PdV = -P_B (V_C - V_A)$ donc $\int_{ABC} -PdV \neq \int_{ADC} -PdV$

On ne peut pas écrire $\int -PdV$ sans préciser le chemin suivi.

On ne peut pas écrire $\int_A^C \delta W = W(C) - W(A)$ car W n'est pas une fonction définie en A et en C (ce n'est pas une fonction d'état).