

Solution de la série de TD N°3

EX1.

Gaz parfait : équation d'état d'un gaz parfait : $PV = nRT$

On calcule les différentes dérivées partielles.

$$- P=P(V,T), \text{ soit, } P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{V^2}$$

$$- V=V(P,T), \text{ soit, } V = \frac{nRT}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$$

$$- T=T(P,V), \text{ soit, } T = \frac{PV}{nR} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{V}{nR}$$

$$\text{D'où : } \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \left(-\frac{nRT}{V^2}\right) \cdot \left(\frac{nR}{P}\right) \cdot \left(\frac{V}{nR}\right) = -1$$

Relation entre les coefficients thermoélastiques :

$$\text{On a : } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha \cdot V ; \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} = \frac{1}{\beta \cdot P} \text{ et } \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = -\frac{1}{V \cdot \chi_T}$$

En utilisant l'identité précédente, on obtient :

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

D'après leurs définitions, les unités de ces coefficients sont :

$$[\alpha] = K^{-1}; [\beta] = K^{-1} \text{ et } [\chi_T] = Pa^{-1}$$

$$\text{Pour un gaz parfait : } \alpha = \beta = \frac{1}{T} \text{ et } \chi_T = \frac{1}{P}$$

Un gaz de Van der Waals est un gaz réel dont l'équation d'état pour une mole est :

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

Où a et b sont des constantes telles que :

- La dimension de a/V^2 est une pression, soit : $\left[\frac{a}{V^2}\right] = Pa \Leftrightarrow [a] = Pa \cdot m^6$
- La dimension de « **b** » est celle d'un volume, soit $[b] = m^3$

Détermination du coefficient β . On sait que : $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$, on doit donc calculer $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

dans le gaz de Van der Waals.

$$\text{Nous avons : } P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}$$

$$\Leftrightarrow \beta = \frac{1}{P} \cdot \frac{R}{(V-b)} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\left(P + \frac{a}{V^2} \right)}{T} = \frac{1}{T} \cdot \left(1 + \frac{a}{PV^2} \right) \Leftrightarrow \beta_{V,W} = \beta_{G,P} \cdot \left(1 + \frac{a}{PV^2} \right)$$

EX2.

1) Il s'agit d'étudier l'influence de la température sur la pression, à volume constant

donc de calculer $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{dP}{dT}$ dans ces conditions.

Pour de petites variations, on a : $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta P}{\Delta T}$

La relation proposée dans l'énoncé : $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -1$ permet d'écrire :

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

Et en utilisant les expressions des coefficients α et χ_T :

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

$$\text{Il vient : } \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = \frac{\alpha \cdot V}{\chi_T \cdot V} = \frac{\alpha}{\chi_T}$$

On déduit : $\Delta P = 4,6 \times 10^6 \times \Delta T = 4,6 \times 10^6 \text{ Pa} = 46 \text{ bar}$

Cette surpression est énorme (rupture du verre)

2) puisqu'une variation de $1^{\circ}\text{C}=1\text{K}$ provoque une surpression de 46 bars, une surpression de 10 bars (10^6 Pa) correspond à : $\Delta T = \frac{10}{46} = 0,22\text{K}$.

EX3.

Calcul du coefficient de dilatation isobare

De l'équation de Van der Waals, on tire : $T = \frac{1}{R} \cdot \left[P \cdot V - b \cdot P + \frac{a}{V} - \frac{a \cdot b}{V^2} \right]$

En dérivant par rapport à V à pression constante :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{1}{R} \cdot \left[P - \frac{a}{V^2} + \frac{2a \cdot b}{V^3} \right]$$

Finalement, l'expression de α s'écrit :

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P} = \frac{R}{V \cdot \left[P - \frac{a}{V^2} + \frac{2a \cdot b}{V^3} \right]}$$

Calcul du coefficient de compressibilité isotherme χ_T

A partir de l'équation $\left(P + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = R \cdot T$, on tire :

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

La dérivée partielle de P par rapport à V à température constante s'écrit :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{R \cdot T}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

Or l'expression de $\chi_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ fait apparaître $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ qui est tel que :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \text{ qui est tel que :}$$

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

On déduit l'expression de χ_T :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V} \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} = -\frac{1}{V \cdot \left[\frac{2a}{V^3} - \frac{R.T}{(V-b)^2}\right]}$$

EX4.

On sait que la différentielle de F est : $dF = -SdT - PdV$

L'équation d'état s'obtient à partir de P :

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\frac{3}{2} \cdot nR \times \left(-\frac{2}{3} T \cdot \frac{1}{V}\right) = \frac{nRT}{V}, \text{ soit } PV = nRT$$

$$\text{Et l'enthalpie : } S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\frac{3}{2} nR \left[1 - \ln \frac{T}{T_0} - 1 - \frac{2}{3} \ln \frac{V}{V_0}\right] + S_0$$

$$\text{Soit l'expression classique : } S = n \left[\frac{3}{2} R \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} \right] + S_0$$

$$\text{On en déduit U, ensuit par : } U = F + TS = \frac{3}{2} nR(T - T_0) + U_0$$