

Equations d'état, travail et chaleur

Exercice 1

On donne $R = 8,31$ SI.

1) Quelle est l'équation d'état de n moles d'un gaz parfait dans l'état P, V, T ? En déduire l'unité de R .

2) Calculer numériquement la valeur du volume molaire d'un gaz parfait à une pression de 1 bar et une température de 0°C . On donne $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

1) L'équation d'état d'un gaz parfait est : $PV = nRT$. On en déduit que $R = \frac{PV}{nT}$ et que par suite, R est en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (le produit PV est homogène à une énergie).

2) D'après la formule précédente :

$$V = \frac{RT}{P} = \frac{8,31 \cdot 273}{101300} \Rightarrow \boxed{V = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Exercice 2

On note v le volume massique en $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ d'un gaz parfait de masse molaire M .

1) Montrer que l'équation d'état de ce gaz peut s'écrire $Pv = rT$. Préciser l'expression de r et son unité.

2) On donne : $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $R = 8,31$ SI ; $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

Calculer la valeur de r pour le dioxygène.

3) En déduire le volume massique du dioxygène à 300 K et 1 bar .

1) L'équation d'état du gaz est : $Pv = nRT$, n désignant le nombre de moles de gaz contenu dans une masse $m = 1 \text{ kg}$. Nous avons donc $n = \frac{m}{M} = \frac{1}{M}$, d'où :

$$Pv = \frac{R}{M} T = rT \Rightarrow \boxed{r = \frac{R}{M} \quad \text{unité: } \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$2) \quad r = \frac{8,31}{32 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow \boxed{r = 260 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

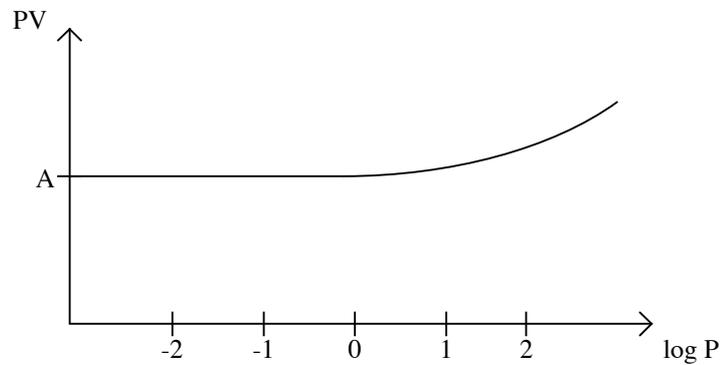
$$3) \text{ D'après } Pv = rT, \text{ on tire : } \boxed{v = 0,772 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}$$

Remarque

En thermodynamique, il faut faire attention à ne pas se faire piéger dans les applications numériques. Les pressions doivent être en Pa, les volumes en m^3 , et les masses en kg. Les données dans les énoncés sont souvent dans des unités différentes.

Exercice 3

Le graphe suivant montre la courbe du produit PV d'une mole d'un gaz réel à la température $T = 300 \text{ K}$ en fonction du logarithme décimal de la pression exprimée en bar.



- 1) Dans quel domaine le gaz peut-il être considéré comme parfait ? Proposez un encadrement pour les valeurs de la pression.
- 2) En déduire la valeur numérique de A.

1) Par définition, un gaz parfait est un gaz réel pris à basse pression car le volume des molécules ainsi que leurs interactions deviennent négligeables. L'équation d'état d'une mole d'un gaz parfait étant $PV = RT$, le produit PV est indépendant de la pression P à température constante. La courbe montre que ceci est vrai jusqu'à $\text{Log}P \approx 0,5$ soit $P = 3 \text{ bar}$.

Le gaz réel peut donc être considéré comme parfait pour $0 < P < 3 \text{ bar}$

- 2) A très faible pression, le gaz est parfait et donc $PV = RT = A$ d'où :

$$A = RT = 2,49 \text{ kJ}$$

Exercice 4

Un gaz obéit à l'équation du gaz parfait. A partir d'un état d'équilibre du gaz, la pression augmente de 1 % et la température de 2 %. Déterminer la variation relative du volume.

L'équation du gaz est $PV = nRT$. En prenant la différentielle de cette expression, on obtient :

$$PdV + VdP = nRdT$$

En divisant chaque membre par le produit PV, il vient :

$$\frac{PdV + VdP}{PV} = \frac{nR}{PV}dT \Rightarrow \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T}$$

$$\text{D'où : } \quad \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} = 2\% - 1\% = 1\%$$

La variation relative du volume est donc de 1%

Remarque

Les différentielles logarithmiques sont particulièrement intéressantes lorsque l'on veut manipuler une expression du type $X^a Y^b = Z^c$, où X , Y et Z sont trois variables. Si l'on cherche à relier des petites variations dX , dY ou dZ autour d'un point X , Y , Z , il suffit de prendre le logarithme de l'expression et de différentier. On obtient ainsi :

$$X^a Y^b = Z^c \Rightarrow \ln(X^a Y^b) = \ln Z^c \Rightarrow a \ln X + b \ln Y = c \ln Z \Rightarrow a \frac{dX}{X} + b \frac{dY}{Y} = c \frac{dZ}{Z}.$$

Ainsi, dans l'exercice, on pouvait passer directement de $PV = nRT$ à $\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T}$.

De même, si l'on trouve une équation du type $a \frac{dX}{X} + b \frac{dY}{Y} = 0$, on peut immédiatement affirmer que les variables X et Y sont reliées par une relation du type $X^a Y^b = K$ où K est une constante.

Exercice 5

Un gaz obéit à l'équation de Van der Waals qui s'écrit pour une mole :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad \text{a et b : constantes positives}$$

- 1) Dans le système international, quelles sont les unités de a et b ?
- 2) Ecrire l'équation de Van der Waals dans le cas de n moles.

1) Pour que la formule soit homogène, il faut que a soit homogène à PV^2 et b à V d'où :

$$a : \text{J.m}^3 \quad b : \text{m}^3$$

2) Soient P' et V' les grandeurs pour une mole. Si l'on accole n systèmes de une mole, on obtient un système à n moles de grandeurs $V = nV'$ (V est une variable extensive) et $P = P'$ (P est une variable intensive). La relation pour une mole étant $\left(P' + \frac{a}{V'^2}\right)(V' - b) = RT$, on obtient pour le système à n moles :

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

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

L'équation de Van der Waals pour n moles est donc :

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

Exercice 6

On considère un système thermodynamique d'équation d'état $F(P, V, T) = 0$.

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

2) En calculant toutes les dérivées partielles, vérifier la formule dans le cas de n moles d'un gaz parfait et d'un gaz de Van der Waals.

1) Si la fonction d'état est du type $F(P, V, T) = 0$, nous avons dans les états P, V, T et $P+dP, V+dV, T+dT$:

$$F(P, V, T) = 0 \quad F(P+dP, V+dV, T+dT) = 0$$

D'où :

$$F(P + dP, V + dV, T + dT) - F(P, V, T) = F'_P dP + F'_V dV + F'_T dT = 0$$

On en tire les relations suivantes :

A température constante $dT = 0$: $\frac{dP}{dV} = -\frac{F'_V}{F'_P} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{F'_V}{F'_P}$

A pression constante $dP = 0$: $\frac{dV}{dT} = -\frac{F'_T}{F'_V} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{F'_T}{F'_V}$

A volume constant $dV = 0$: $\frac{dT}{dP} = -\frac{F'_P}{F'_T} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\frac{F'_P}{F'_T}$

En multipliant membre à membre les trois relations, on obtient la relation demandée :

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

2) a) Dans le cas d'un gaz parfait, nous avons $PV = nRT$ d'où : $PdV + VdP = nRdT$. On en tire les relations suivantes en prenant successivement $dT = 0$, $dP = 0$ et $dV = 0$:

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

On peut vérifier que $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$.

b) Dans le cas d'un gaz de Van der Waals, les calculs sont plus lourds. A partir de l'équation $(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$, on obtient en différentiant :

$$(V - nb)dP + \left(P + \frac{n^2 a}{V^2} - (V - nb)\frac{2n^2 a}{V^3}\right)dV = nRdT$$

D'où les relations :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{P + \frac{n^2 a}{V^2} - (V - nb) \frac{2n^2 a}{V^3}}{V - nb}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P + \frac{n^2 a}{V^2} - (V - nb) \frac{2n^2 a}{V^3}}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{V - nb}{nR}$$

Là aussi, on vérifie que $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$.

Remarques

1) L'équation d'état $F(P, V, T) = 0$ d'un gaz parfait est tout simplement $PV - nRT = 0$.

2) Il est très important de comprendre la signification physique d'une dérivée partielle du type $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = K$. Elle traduit simplement le fait que si l'on fait une petite transformation à volume constant, la variation dT de la température sera reliée à la variation dP de la pression par la relation $\frac{dT}{dP} = K$ soit : $dT = K dP$.

3) La démonstration de la relation $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$ montre que l'on a pour toutes les variables X, Y et Z correspondant à P, V, T :

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = -1 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \frac{1}{\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z}$$

Exercice 7

- 1) Calculer les coefficients thermoélastiques α, β, χ d'un gaz parfait.
- 2) Quelle doit être la nature de l'équation d'état d'un gaz pour que $\alpha = \beta$?

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

L'équation du gaz parfait $PV = nRT$ donnant $PdV + VdP = nRdT$, on obtient :

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{nR}{P} = \frac{1}{T}$$

$$\beta = \frac{1}{P} \frac{nR}{V} = \frac{1}{T}$$

$$\chi = \frac{1}{V} \frac{V}{P} = \frac{1}{P}$$

2) pour avoir $\alpha = \beta$ il faut que $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$. Cette équation ne peut pas être simplifiée car une dérivée est à pression constante et l'autre à volume constant. Pour simplifier l'équation, il faut se servir des résultats de l'exercice précédent et transformer les deux dérivées partielles en une seule.

La relation $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ donne $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = \frac{V}{P}$. A partir de la relation $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -1$, on obtient : $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$.

Nous aurons donc $\alpha = \beta$ lorsque l'équation d'état du gaz sera telle que :

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

Cette équation signifie qu'à température constante, les variations de volume dV et de pression dP sont reliées par :

$$- \frac{dV}{dP} = \frac{V}{P}$$

Soit : $\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \Rightarrow PV = \text{cst}.$

Ainsi, à température constante, l'équation d'état doit être $PV = \text{cst}$ ce qui signifie que la constante est une fonction $f(T)$ de la température.

Pour que $\alpha = \beta$, l'équation générale d'état d'un gaz doit donc être du type :

$$PV = f(T)$$

Exercice 8

L'équation d'état d'un fluide peut s'écrire :

$$\ln \frac{V}{V_0} = a(T - T_0) - k(P - P_0)$$

- 1) Calculer le coefficient de dilatation isobare α de ce fluide.
- 2) Que représente le coefficient k ?

1) Nous avons $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P$.

L'équation d'état donne immédiatement : $\alpha = a$

2) De la même manière $k = - \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \chi$.

d'où : $k = \chi$

Exercice 9

On donne : $\chi_{\text{mercure}} = 38.10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$ $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

On comprime 1 litre de mercure liquide de 1 bar à 1000 bar de manière isotherme. Calculer le volume final. Commenter le résultat.

Par définition $\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$. On en déduit que lors de la compression isotherme :

$$\chi = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} \Rightarrow \frac{dV}{V} = -\chi dP$$

$$\text{D'où : } \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = -\chi (P_f - P_i) \Rightarrow \boxed{V_f = V_i e^{-\chi(P_f - P_i)} \text{ AN) } V_f = 996 \text{ cm}^3}$$

Le mercure est donc pratiquement incompressible. Ceci n'est pas surprenant car la grande majorité des liquides et des solides a cette propriété.

Exercice 10

Un morceau de métal est pris à 20°C sous une pression de 1 bar. Déterminer la pression qu'il faut exercer sur ce morceau de métal pour que son volume reste constant lorsque sa température passe à 30°C.

On donne $\alpha = 5.10^{-5} \text{ K}^{-1}$ et $\chi = 7.10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$.

La transformation étant isochore, il nous faudrait le coefficient thermoélastique $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ où au moins la dérivée partielle $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$. Les coefficients α et χ faisant intervenir les autres dérivées, on peut en sortir $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ en les combinant.

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

On en tire dans une transformation à volume constant :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\alpha}{\chi} \Rightarrow dP = \frac{\alpha}{\chi} dT \Rightarrow \Delta P = \frac{\alpha}{\chi} \Delta T$$

D'où :

$$\boxed{P_f = P_i + \frac{\alpha}{\chi} (T_f - T_i) \text{ AN) } P_f = 715 \text{ bar}}$$

Remarque

On aurait pu aussi utiliser la relation générale $\alpha = P\beta\chi$ pour trouver la relation

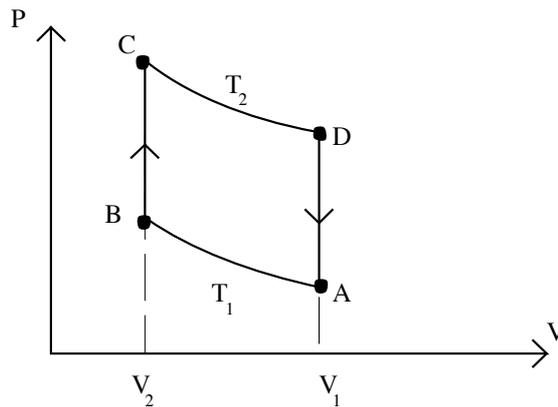
$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = P\beta = \frac{\alpha}{\chi}$$

Exercice 11

1) Calculer le travail qu'il faut fournir pour compresser réversiblement 1 mole de gaz parfait de manière isotherme de l'état $P_1V_1T_1$ à l'état $P_2V_2T_1$.

AN) $T_1 = 300 \text{ K}$ $R = 8,31 \text{ SI}$ $V_1 = 20 \text{ L}$ $V_2 = 10 \text{ L}$

2) On fait décrire réversiblement le cycle ABCDA à la mole de gaz précédente. Ce cycle est composé de deux transformations isochores de volumes V_2 et V_1 et de deux isothermes de températures T_1 et T_2 .



Exprimer le travail total W reçu par le gaz en fonction des paramètres.

1) La transformation étant réversible, nous avons $\delta W = -PdV$. L'équation d'état du gaz étant $PV = RT$, on en déduit :

$$\delta W = -RT_1 \frac{dV}{V} \Rightarrow \boxed{W = -RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad \text{AN) } W = 1,73 \text{ kJ}}$$

2) -- Transformation AB : d'après la formule précédente : $W_1 = -RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

-- Transformation BC : le volume étant constant, le travail est nul : $W_2 = 0$

-- Transformation CD : $W_3 = -RT_2 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = RT_2 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

-- Transformation DA : $W_4 = 0$

D'où au total :

$$\boxed{W = \sum W_i = R(T_2 - T_1) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

Remarques

1) Bien que l'exercice soit élémentaire, il faut noter que la formule fondamentale du travail est $\delta W = -P_{ext} dV$ et pas $\delta W = -PdV$. Ici, le fait que les transformations soient réversibles, donc lentes, impose que $P_{ext} = P$ d'où l'utilisation de la seconde formule.