

TD de Thermodynamique SMPC
Série n° 3

Exercice 1. la différentielle dP de l'Azote à l'état gazeux, entre une pression 0 et 40 atmosphères, est donnée par l'expression suivante pour une mole.

$$dP = - \frac{RT}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V} \right) dV + \frac{R}{V} \left(1 + \frac{A}{V} \right) dT$$

1°) À partir de cette équation différentielle de la pression, déterminer l'équation d'état de ce gaz dans l'intervalle de pression considéré.

2°) ~~Déduire~~ ^{écrire} que l'équation trouvée précédemment est sous la forme suivante :

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{A}{V} - \frac{A}{V}$$

Z est appelé facteur de ~~compressibilité~~ ^{imperfection}, montrer que lorsque $Z = 1$, le gaz se comporte comme un gaz parfait.

NB : Le facteur de compressibilité Z est une propriété thermodynamique utile pour modifier la loi d'un gaz idéal et pour quantifier son comportement.

Exercice 2. Déterminer les unités de la constante des gaz parfaits R et donner sa valeur lorsque elle est exprimée en :

- a- L. atm. mol⁻¹. K⁻¹
- b- J. mol⁻¹. K⁻¹
- c- L. mm Hg. mol⁻¹. K⁻¹
- d- Cal. mol⁻¹. K⁻¹

Habib
KADI

On rappelle que dans les conditions normales de pression et température, une mole de gaz parfait occupe un volume de 22,4 litres.

Exercice 3. 1°) Calculer les coefficients thermo élastique d'un gaz parfait.

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

α : Coefficient thermo-élastique de dilatation isobare ($P = \text{constante}$) ;

β : Coefficient d'augmentation de pression isochore ($V = \text{constant}$) ;

χ_T : Coefficient de compressibilité isotherme ($T = \text{constante}$) ;

2°) Vérifier la relation existante entre ces coefficients.

$$\chi_T = \frac{1}{\alpha \beta P}$$

Exercice 4. Calculer les coefficients thermo-élastique d'un gaz réel aux basses pressions, obéissant à l'équation d'état simplifiée : $PV = RT + bP$ pour une mole.

(P : pression ; V : volume ; T : température ; R : constante des gaz parfaits ; b : constante différente de zéro).

Exercice 5. Calculer les coefficients thermo-élastiques α ; β et χ_T : pour

le gaz d'équation d'état :
$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT$$

Cette équation est appelée équation d'état d'un gaz de van der Waals, (V est le volume du gaz (en m^3), T sa température (en K), R la constante des gaz parfaits), n la quantité de matière de gaz (en mol), a et b deux constantes positives, appelées constantes ajustables, P la pression en Pa).

Exercice 6. Déterminer les équations d'état à partir des coefficients thermo-élastiques :

1°) d'un fluide pour lequel : $\alpha = \beta = \frac{1}{T}$

2°) d'un fluide pour lequel : $\alpha = \frac{1}{T}$ $\beta = \frac{PV^2}{aT}$ (a étant une constante non nulle).

3°) d'un fluide pour lequel : $\alpha = \frac{R}{RT + bP}$ et $\chi_T = \frac{RT}{P(RT + bP)}$
(R et b sont des constantes).

Exercice 7. Dans cet exercice, on se propose de déterminer le coefficient du Viriel.

On considère l'équation d'état de Berthelot pour n moles d'un gaz réel.

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

Habib
Kadi

On développe suivant le développement de Viriel :

$$\frac{PV}{nRT} = 1 + B(T)\frac{n}{V} + \dots$$

- Calculer le coefficient de Viriel B(T).

On donne : pour le gaz N_2 , $a = 0,139 \text{ J.m}^3.\text{mol}^{-2}$ et $b = 3,90 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3.\text{Mol}^{-1}$.

N.B : Le coefficient B(T) est négatif à basse température et positif à haute température. Il s'annule pour une valeur de T appelée température de Boyle. Le gaz réel se comporte alors approximativement comme un gaz parfait.

Exercice ①

$$① \quad dP = -\frac{RT}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V}\right) dV + \frac{R}{V} \left(1 + \frac{A}{V}\right) dT$$

$$A \quad V = \text{cte} : \int dP = \int \frac{R}{V} \left(1 + \frac{A}{V}\right) dT \quad \Leftrightarrow \quad P = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{A}{V}\right) + \beta(V)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{V^2} - \frac{2RTA}{V^3} + \beta'(V) = -\frac{RT}{V^2} \left(1 + \frac{2A}{V}\right) + \beta'(V)$$

$$\beta'(V) = 0 \Rightarrow \beta(V) = K$$

$$P = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{A}{V}\right) + K$$

$$② \quad P = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{A}{V}\right) + K \Leftrightarrow PV = RT \left(1 + \frac{A}{V}\right) + KV$$

$$Z = \frac{PV}{RT} = \left(1 + \frac{A}{V}\right) + \frac{KV}{RT} \quad \text{avec } K=0$$

Exercice ② : a) Em L.atm.mol⁻¹.K⁻¹

on a d'abord : $T = 273K$; $n = 1\text{mol}$; $V = 22,4L$ et $P = 1\text{atm}$

$$\text{on a } R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \times 22,4}{1 \times 273} = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.K^{-1}$$

$$R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.K^{-1}$$

$$b) \text{ Em J.mol}^{-1}.K^{-1} : \text{on a } W = F \times d \Rightarrow 1J = 1N.m$$

$$\text{on a } P = F/S \Rightarrow 1Pa = 1N/m^2$$

$$\text{et on a } 1\text{atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa} = 1,013 \times 10^5 \text{ N/m}^2$$

$$\text{on a encore } 1L.atm = \frac{10^{-3}}{m^3} \times \frac{1,013 \times 10^5}{N.m^{-2}} = 101,3J$$

$$\text{donc } R = 8,31J.mol^{-1}.K^{-1}$$

$$c) \text{ Em L.mmHg.mol}^{-1}.K^{-1} : \text{on a } 1\text{atm} = 760 \text{ mmHg}$$

$$\text{donc } R = 62,32 \text{ L.mmHg.mol}^{-1}.K^{-1}$$

$$d) \text{ Em cal.mol}^{-1}.K^{-1} : \text{on a } 1\text{cal} = 4,18J$$

$$\text{donc } R \approx 2 \text{ cal.mol}^{-1}.K^{-1}$$

Habib
Kadi

⑧

Exercise ③: ① G.P. $PV = mRT$

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial V}{\partial P} = \frac{mR}{mRT} = \frac{1}{T}$$

$$\beta_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial P}{\partial V} = \frac{mR}{mRT} = \frac{1}{T}$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{mRT}{P^2 V} = \frac{1}{P}$$

② $\alpha_P = P \times \beta_V \times \chi_T$

$$\frac{1}{T} = P \times \frac{1}{T} \times \frac{1}{P} \quad \text{verification}$$

Demonstration

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

$$\frac{1}{V} \cdot \alpha_V \cdot \frac{1}{\beta P} = 1$$

$$\alpha = \beta P \chi$$

Exercise ④ om a $PV = RT + bP$

$$\Rightarrow V = \frac{RT}{P} + b \Rightarrow P(V-b) = RT \Rightarrow P = \frac{RT}{V-b}$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \cdot \frac{R}{P} = \frac{R}{PV}$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{P} \left(\frac{R}{V-b} \right) = \frac{R}{P(V-b)} = \frac{1}{T}$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \text{avec} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{RT}{P^2}$$

$$\chi_T = \frac{RT}{VP^2}$$

Habib
Kadi

Exercise ⑤ om a $\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V-b) = mRT$

$$P = \frac{mRT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\beta = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{mR}{P(V-b)}$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \text{avec} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{mRT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

$$\text{donc} \quad \frac{1}{V\chi_T} = \frac{mRT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \quad \text{car} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{V\chi_T}$$

$$\text{alors} \quad \chi_T = \frac{1 - b/V}{\frac{mRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3} (V-b)}$$

Thermodynamique

www.goodprepa.tech

$$T = \frac{1}{mR} \left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b)$$

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

$$\text{alors } \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = \frac{mR}{-\frac{2a}{V^3} (V - b) + \left(P + \frac{a}{V^2} \right)}$$

donc

$$\alpha = \frac{mR/V}{-\frac{2a}{V^3} (V - b) + \left(P + \frac{a}{V^2} \right)}$$

autre méthode:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = mRT \implies d \left[\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) \right] = mR dT$$

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) dV + (V - b) \left[dP - \frac{2a}{V^3} dV \right] = mR T dT$$

$$\left[P + \frac{a}{V^2} - \frac{2a}{V^3} (V - b) \right] dV + (V - b) dP - mR T dT = 0$$

Exercice 6:

$$\textcircled{1} \alpha = \beta = \frac{1}{T} : \text{on a } dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV$$

$$\implies \frac{1}{\beta P} dP + \frac{1}{\alpha V} dV = \frac{1}{\frac{1}{T} \cdot P} dP + \frac{1}{\frac{1}{T} \cdot V} dV$$

$$\implies \frac{T}{P} dP + \frac{T}{V} dV$$

$$\text{on divise par } T : \frac{dT}{T} = \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V}$$

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

$$\ln T = \ln P + \ln V + \text{cte} = -\ln k$$

$$\ln T + \ln k = \ln(PV) \implies \ln(T \cdot k) = \ln(PV)$$

$$\text{donc } \boxed{PV = RT}$$

Habib
Kadi

$$\alpha = \frac{1}{T}, \quad \beta = \frac{PV^2}{aT}$$

$$a = (\text{cte} \neq 0) \quad \chi = \frac{a}{P^2 V^2}$$

on a $\alpha = P \cdot \beta \cdot \chi$

$$\frac{1}{T} = P \cdot \frac{P \cdot V^2}{aT} \cdot \chi_T \Rightarrow \chi_T = \frac{aT}{T P^2 V^2} = \frac{a}{P^2 V^2}$$

et on a aussi: $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

donc $-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{a}{P^2 V^2}$

à T cte: $-V dV = \frac{a}{P^2} dP$

$$\int -\frac{1}{2} dV^2 = \int \frac{a}{P^2} dP$$

$$-\frac{1}{2} V^2 = -\frac{a}{P} + \beta(T)$$

donc $V^2 = \frac{2a}{P} - \beta(T)$

on a $\alpha = \frac{1}{T} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

$$2V dV = -\frac{2a}{P^2} dP + d\beta(T) \quad \text{à } P = \text{cte}$$

$$2V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{d\beta(T)}{dT} = \beta'(T)$$

$$2V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \beta'(T) \Leftrightarrow \frac{2V \cdot V}{T} = \beta'(T) \quad \text{avec } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{V}{T}$$

$$\Leftrightarrow \beta(T) = 2V^2 \ln T + R$$

$$V^2 = \frac{2a}{P} + 2V^2 \ln T + R$$

$$V^2 (1 - 2 \ln T) = \frac{2a}{P} + R$$

Habib
Kadi

③ $\alpha = \frac{R}{RT + bP}$ et $\chi_T = \frac{RT}{P(RT + bP)}$

on sait que: $\alpha = P \beta \chi_T$

donc $\frac{\beta}{RT + bP} = P \cdot \beta \cdot \frac{RT}{P(RT + bP)}$

$$\Rightarrow \beta = \frac{R}{RT} = \frac{1}{T} \Rightarrow \beta = \frac{1}{T}$$

Thermodynamique

$$\text{on a : } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\Rightarrow \frac{dV}{dT} = \alpha V \text{ à Pression constante}$$

$$\Rightarrow \frac{dV}{dT} = \frac{RV}{RT+bP} \Rightarrow \frac{dV}{V} = \frac{R}{RT+bP} \cdot dT$$

$$\Rightarrow \int \frac{dV}{V} = \int \frac{R}{RT+bP} dT$$

$$\Rightarrow \boxed{\ln V = \ln(RT+bP) + h(P)}$$

$$\text{on a } \frac{\partial}{\partial P} (\ln V) = \frac{\partial}{\partial P} (\ln(RT+bP)) + h'(P)$$

$$-\chi = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{b}{RT+bP} + h'(P)$$

$$\text{avec } \chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$\Rightarrow -\frac{RT}{P(RT+bP)} = \frac{b}{RT+bP} + h'(P)$$

$$\Rightarrow -h'(P) = \frac{bP}{P(RT+bP)} + \frac{RT}{P(RT+bP)} = \frac{1}{P}$$

$$-h'(P) = \frac{1}{P}$$

$$\int dh = -\int \frac{dP}{P} \Rightarrow h(P) = -\ln P + k$$

$$\ln V = \ln(RT+bP) - \ln P + k$$

$$\text{donc } \ln PV = \ln(RT+bP) + k$$

$$\text{on pose } k = \ln k \Rightarrow \boxed{PV = k(RT+bP)}$$

Habib
Kadi

$$\text{Exercice 7) on a } \left(P + \frac{am^2}{TV^2} \right) (V - mb) = mRT$$

$$\Rightarrow PV - mbP + \frac{am^2}{TV} - \frac{abm^3}{TV^2} = mRT$$

$$\Rightarrow \frac{PV}{mRT} = \frac{mbP}{mRT} - \frac{am}{VRT^2} + \frac{abm^2}{RT^2V^2} + 1$$

$$\Rightarrow \frac{PV}{mRT} = 1 - \frac{a}{RT^2} \left(\frac{m}{V} \right) + \frac{ab}{RT^2} \left(\frac{m}{V} \right)^2 + \frac{bP}{P} \left(\frac{m}{V} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{PV}{mRT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT^2} \right) \left(\frac{m}{V} \right) + \frac{ab}{RT^2} \left(\frac{m}{V} \right)^2$$

(30)

à l'ordre 1: $\frac{pV}{nRT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT^2}\right)\left(\frac{n}{V}\right)$

avec $B(T) = b - \frac{a}{RT^2}$

(13)

Habib
Kadi

Kadi
Habib