

TD de thermodynamique n° 2

Équation d'état

1 Équation de van der Waals

On décrit l'état d'une mole d'argon par l'équation d'état de van der Waals :
 $(P + a/V^2)(V - b) = RT$.

1/ Écrire cette équation sous la forme $f(P, V, T) = 0$ et calculer les dérivées partielles $f_T = (\partial f / \partial T)_{V,P}$, $f_V = (\partial f / \partial V)_{T,P}$ et $f_P = (\partial f / \partial P)_{V,T}$.

- Donner les expressions des coefficients de dilatation isobare α , d'augmentation de pression isochore β et de compressibilité isotherme χ_T en fonction de f_V , f_T et f_P .
- Montrer que, quelle que soit l'équation d'état $f(P, V, T) = 0$ considérée, on a $\alpha = \beta \chi_T P$. Vérifier cette relation dans le cas particulier de l'équation de van der Waals.
- Quelles sont les expressions de α , β et χ_T pour $a = 0$ et $b = 0$? Le résultat était-il prévisible?

2/ Calculer le volume normal V_0 , volume occupé par une mole de *gaz parfait* à la température $T_0 = 273,15$ K, sous une pression $P_0 = 1,013 \times 10^5$ Pa (on prendra $R = 8,314$ J.K.mol⁻¹).

- Soit P la pression d'une mole d'argon occupant un volume égal à V_0 , à la température T_0 . Calculer $P - P_0$ avec les données suivantes : $a = 0,13$ J.m³.mol⁻² et $b = 3,8 \times 10^{-5}$ m³.mol⁻¹.
- Rappeler la signification physique du paramètre b qui figure dans l'équation de van der Waals. Calculer numériquement le volume d'une molécule de gaz. En déduire l'ordre de grandeur du diamètre de la molécule d'argon (supposée sphérique). Le résultat obtenu est-il raisonnable?

2 Une nouvelle équation d'état

Les coefficients de dilatation isobare et de compressibilité isotherme d'un gaz réel sont donnés en fonction des variables P , V et T et de deux constantes notées c et d par les expressions :

$$\alpha = \frac{c}{cT + dP} ; \quad \chi_T = \frac{1}{P} - \frac{d}{cT + dP}.$$

1/ Rappeler la définition des coefficients α et χ_T . L'existence d'une équation d'état permet de considérer V comme une fonction de P et T . Écrire la différentielle dV correspondante en fonction de V , α et χ_T . En déduire la relation que les dérivées $(\partial \alpha / \partial P)_T$ et $(\partial \chi_T / \partial T)_P$ doivent nécessairement vérifier. Les expressions de α et χ_T ci-dessus vérifient-elles cette relation?

2/ Déterminer l'équation d'état du gaz. En tenant compte du fait que dans la limite très diluée, tout gaz devient parfait, justifier que $c = nR$. Comparer alors l'équation obtenue à l'équation de van der Waals et interpréter physiquement le paramètre d .

3/ On fait subir à une mole de gaz une détente isotherme réversible au cours de laquelle son volume croît de la valeur V_1 à la valeur V_2 . Calculer le travail reçu par le gaz au cours de la transformation.

3 Distance intermoléculaire

À la température ordinaire de 300 K, on considère de l'azote à la pression P . En supposant que l'azote se comporte comme un gaz parfait, calculer le nombre de molécules par unité de volume et la distance moyenne (approximative) entre ces molécules.

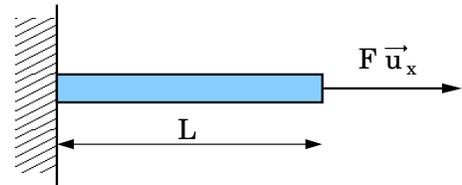
On suppose que les forces intermoléculaires ont une portée de l'ordre de 30 Å et que le diamètre d'une molécule d'azote est de quelques Å. À partir de quelle pression limite peut-on supposer que le gaz se comporte comme un gaz parfait ? On donne $R = 8,32 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et le nombre d'Avogadro $\mathcal{N} = 6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

indication : Une première discussion simple repose sur l'hypothèse que la limite du gaz parfait est obtenue lorsque la distance intermoléculaire est grande devant la portée du potentiel d'interaction. On pourra faire une estimation plus précise en modélisant l'azote par un gaz de van der Waals pour lequel $a = 1,41 \text{ l}^2\cdot\text{bar}\cdot\text{mol}^{-2}$ et $b = 0,039 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4 Longueur d'une barre

Dans cet exercice on s'intéresse aux variations de longueur produites sur une barre métallique par les variations de température et par la force de traction (ou de compression) qu'on lui applique.

La barre est considérée comme un système thermodynamique dont les variables d'état sont la longueur L , la température T et la mesure algébrique F de la force appliquée à une extrémité (l'autre extrémité étant fixe). F est négative dans le cas d'une compression. Ces trois variables sont reliées par une équation d'état du type $f(L, T, F) = 0$ (la fonction f n'étant pas explicitée).



On définit les trois coefficients thermoélastiques suivants :

- coefficient de dilatation linéaire à force constante : $\alpha = \frac{1}{L}(\partial L/\partial T)_F$.
- coefficient d'augmentation de la force à longueur constante : $\beta = (\partial F/\partial T)_L$.
- coefficient d'élasticité isotherme : $\epsilon = \frac{1}{L}(\partial L/\partial F)_T$.

1/ Quels sont, à votre avis, les signes des quantités α , β et ϵ (justifier votre réponse) ? Établir la relation entre α , β et ϵ qui découle de l'existence de l'équation d'état (on pourra utiliser la relation de chaîne sans démonstration). Vérifier son homogénéité.

2/ La barre est en fait un rail de chemin de fer en acier. Ce rail est fixé à ses deux extrémités. Pour $T = T_0$, la longueur du rail est L et la force appliquée est nulle. On veut déterminer la force F qu'il faut appliquer aux extrémités pour maintenir la longueur du rail constante et égale à L lorsque la température devient égale à $T = T_0 + \Delta T$. On admet que les coefficients α et ϵ restent constants dans le domaine de variation des paramètres d'état considéré.

Exprimer F en fonction de ΔT , α , et ϵ . Calculer sa valeur numérique avec les données suivantes : $\alpha = 1,5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\epsilon = 0,5 \times 10^{-9} \text{ N}^{-1}$, $\Delta T = 20 \text{ K}$.

5 Mélange de gaz parfaits

Dans un gaz di-atomique certaines des molécules sont dissociées (en deux atomes séparés) et le système consiste donc en une portion di-atomique et une portion mono-atomique. Bien que chacune de ses composantes puisse se comporter comme un gaz parfait, le mélange n'est pas un gaz parfait, car le nombre de moles varie avec la température.

On définit le degré de dissociation δ comme le rapport de la masse m_1 de la fraction mono-atomique à la masse totale m du système. δ dépend de T .

En supposant que le gaz obéit à la loi de Dalton (c'est à dire que la pression mesurée P est la somme des pressions que chaque composant exercerait s'il occupait seul le volume total V) et en notant \mathcal{M} la masse molaire du composant mono-atomique, montrer que l'équation d'état du système est :

$$PV = \frac{1 + \delta}{2} \frac{m}{\mathcal{M}} RT .$$

La table ci-dessous donne des valeurs mesurées du rapport PV/m pour la vapeur d'iode à différentes températures. On donne $\mathcal{M} = 127$ g, calculer les degrés de dissociation correspondants. Discuter.

T [°C]	800	1000	1200
$\frac{PV}{m}$ [J.kg ⁻¹]	$3,72 \times 10^4$	$5,08 \times 10^4$	$7,30 \times 10^4$

6 Autres exercices et problèmes

Voici une liste d'exercices que vous pouvez traiter en vous reportant sur la page web de l'enseignement :

Interrogation 2006/2007 : exercice 2 (non corrigé).

Interrogation 2007/2008 : exercice 2 (non corrigé).

Interrogation 2008/2009 : exercice 3 (non corrigé).

Partiel 2008/2009 : problème 2 (non corrigé).

Interrogation 2012/2013 : exercice 2 (non corrigé).

Interrogation 2014/2015 : exercice B (non corrigé).

Interrogation 2015/2016 : exercices A, B et C (non corrigés).