

Thème 2

Equations d'états

Questionnaire

1 – Cocher l'une des 3 réponses dans le tableau suivant :

	Pression	Volume	Température	masse	Masse volumique	Masse molaire
Grandeur intensive	X		X		X	X
Grandeur extensive		X		X		
Ni l'une ni l'autre						

	Charge électrique	vitesse	Force
Grandeur intensive		X	X
Grandeur extensive	X		
Ni l'une ni l'autre			

Grandeur extensive : grandeur qui est proportionnelle à la quantité de matière. Ce qui signifie que cette grandeur est multipliée par 2 si la taille du système est multipliée par 2.

Grandeur intensive : grandeur qui n'est pas proportionnelle à la quantité de matière. Ce qui signifie que cette grandeur ne change pas si la taille du système est multipliée par 2. Généralement, cette grandeur est définie en chaque point du système.

2 – La température thermodynamique T (K):

- ☐ est toujours positive
- X** peut être positive ou nulle
- ☐ peut être positive, nulle ou négative

Rappel : -273°C est la température la plus basse, donc $T(\text{K})=0$ au minimum.

3 – Un fluide pur thermo-élastique est décrit par :

- ☐ une seule variable indépendante (température T)
- X** deux variables indépendantes (Pression P et température T)
- ☐ trois variables indépendantes (Pression P , température T et volume molaire v)

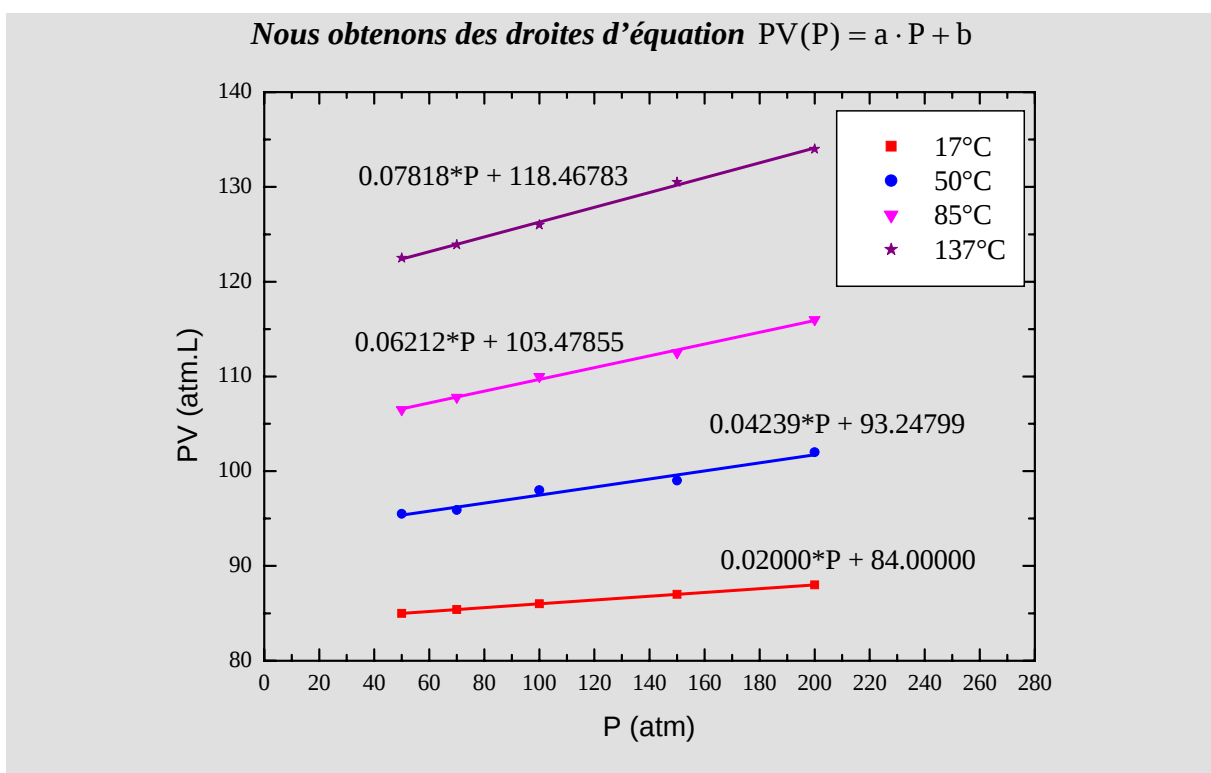
Rappel : Un fluide thermo-élastique est un système déformable qui revient à son état initial après avoir subi une compression.

Exercices

1 – Echelle des températures absolues et gaz parfait

On considère un gaz réel pur dont l'équation d'état $f(P, V, \theta) = 0$ est inconnue. P est la pression, V est le volume et θ est la température exprimée en $^{\circ}\text{C}$. On réalise une étude expérimentale isotherme avec 3,5 moles de fluide dans l'état gazeux. Les résultats sont consignés dans le tableau.

- a) Représenter graphiquement les résultats expérimentaux en coordonnées $(PV) = f(P)$. En admettant que $f(P, V, \theta) = 0$ est valable dans tout le domaine d'existence du fluide, déterminer graphiquement pour chaque température la limite du produit (PV) lorsque P tend vers 0 et reporter les valeurs dans le tableau.



$\theta = 17^{\circ}\text{C}$	$PV(P) = 0.02000 \cdot P + 84.00000$ $\lim_{P \rightarrow 0} (PV) = 84.00000$
$\theta = 50^{\circ}\text{C}$	$PV(P) = 0.04239 \cdot P + 93.24799$ $\lim_{P \rightarrow 0} (PV) = 93.24799$
$\theta = 85^{\circ}\text{C}$	$PV(P) = 0.06212 \cdot P + 103.47855$ $\lim_{P \rightarrow 0} (PV) = 103.47855$
$\theta = 137^{\circ}\text{C}$	$PV(P) = 0.07818 \cdot P + 118.46783$ $\lim_{P \rightarrow 0} (PV) = 118.46783$

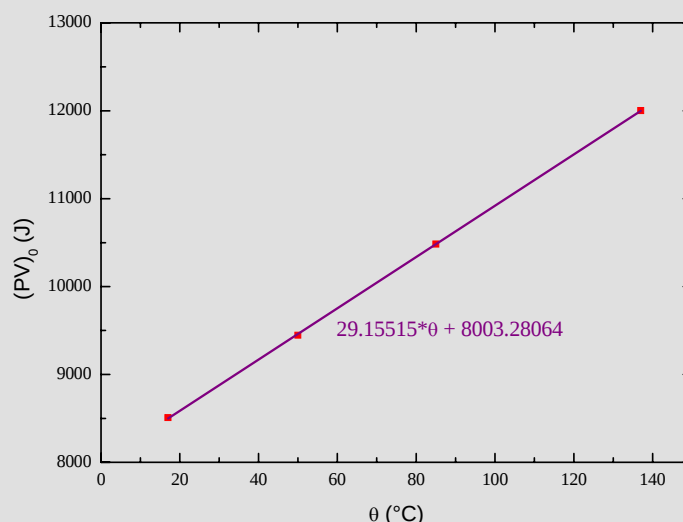
	P (atm)	0	50	70	100	150	200
$\theta = 17^\circ\text{C}$	V (L)		1,70	1,22	0,86	0,58	0,44
	PV (L.atm)	84.0	85.0	85.4	86.0	87.0	88.0
$\theta = 50^\circ\text{C}$	V (L)		1,91	1,37	0,98	0,66	0,51
	PV(L.atm)	93.25	95.5	95.9	98.0	99.0	102.0
$\theta = 85^\circ\text{C}$	V (L)		2,13	1,54	1,10	0,75	0,58
	PV(L.atm)	103.48	106.5	107.8	110.0	112.5	116.0
$\theta = 137^\circ\text{C}$	V (L)		2,45	1,77	1,26	0,87	0,67
	PV(L.atm)	118.47	122.5	123.9	126.0	130.5	134.0

Rappel : 1 atm = 1,013 bar = 1,013 10^5 Pa

- b) Montrer que la limite précédemment obtenue est une fonction linéaire de la température θ . Déterminer l'équation de cette droite en précisant la dimension et les unités éventuelles des constantes de cette équation. Déterminer le changement de variable nécessaire pour que la droite passe par l'origine. Soit T cette nouvelle variable.

On note que 1 L = 0,001 m³ et 1 atm = 1,013 10^5 Pa. D'où : 1 L atm = 101,3 Pa m³ ou J

	(PV) ₀ (L.atm)	(PV) ₀ (J)
$\theta = 17^\circ\text{C}$	84.0	8509.2
$\theta = 50^\circ\text{C}$	93.25	9446.225
$\theta = 85^\circ\text{C}$	103.48	10482.524
$\theta = 137^\circ\text{C}$	118.47	12001.011



On a : $(PV)_0 \text{ (J = Pa} \cdot \text{m}^3) = a \cdot \theta + b$ avec $a = 29.15515 (\text{J}^\circ\text{C}^{-1})$ et $b = 8003.28064 (\text{J})$

Changement de variable : on cherche à avoir une fonction $PV = f(P) = k \cdot T$, soit :

$$f(P) = PV = 29.15515 \left[\theta + \frac{8003.28064}{29.15515} \right] = 29.15515 \cdot T \quad \text{avec} \quad T = \theta + 274.50658$$

La variable T est une température dont l'unité est le Kelvin (K). nous avons $T=0\text{K}$ quand $\theta = -274.50658^\circ\text{C}$ (en théorie, quand $\theta = -273^\circ\text{C}$)

- c) On pose $y = \lim (PV)$ lorsque P tend vers 0. Calculer les valeurs de $r = y \cdot T^{-1}$ pour chaque température. Conclusion ?

- d) Sachant que r est une grandeur extensive, calculer dans le système d'unités SI sa valeur molaire R .

N.B. : Il est nécessaire de prévoir 2 feuilles de papier millimétré.

$$r = \frac{\lim_{P \rightarrow 0} (PV)_0}{(\theta + 274.50658)} \text{ soit}$$

$\theta (^{\circ}\text{C})$	$r (\text{J K}^{-1})$	$R (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
17	29,19	8,34
50	29,11	8,32
85	29,16	8,33
137	29,16	8,33

Conclusion : on accède expérimentalement à la notion de température absolue et on obtient la loi des gaz parfaits $P V = n R T$. Puisque le produit (PV) est une grandeur essentiellement positive, T l'est aussi.

2- Valeur de la constante des gaz parfaits R

Dans les conditions normales de température et de pression ($P = 1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $T = 0^{\circ}\text{C} = 273,15 \text{ K}$), une mole de gaz parfait occupe un volume de 22,414 L.

Calculer la valeur de la constante des gaz parfaits R dans le système SI.

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \times (22,414 \cdot 10^{-3})}{1 \times 273,15} \text{ soit } R = 8.31447 \text{ (Pa m}^3\text{/ K/mol) ou (J/ K/mol)}$$

3 – Les coefficients thermoélastiques du gaz parfait

Soit le gaz parfait d'équation d'état: $P V - n R T = 0$.

Calculer α , β et χ pour le gaz parfait et vérifier qu'ils obéissent à la relation démontrée auparavant : $\alpha = \beta \chi P$.

Dilatation isobare :

Le volume augmente et puisque $T = PV/nR$ alors $dT > 0$ soit $\alpha > 0$, avec $[\alpha] = [\text{K}^{-1}]$

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

Augmentation de volume :

Le volume augmente et puisque $T = PV/nR$ alors $dP > 0$, donc $dT > 0$, soit $\beta > 0$, avec $[\beta] = [\text{K}^{-1}]$

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

Compressibilité isotherme :

Le volume diminue et puisque $P = nRT/V$ alors $dV < 0$, donc $dP > 0$ soit $\chi > 0$, avec $[\chi] = [\text{M}^{-1}\text{LT}^2]$

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \cdot \frac{nRT}{P^2} = \frac{1}{P}$$

4 – Compressibilité du mercure liquide

Le coefficient de compressibilité isotherme χ du mercure ne varie pas dans le domaine considéré et vaut : $\chi = 26.10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$.

Etablir l'expression de la différentielle de la pression dP , à température constante, en fonction de χ , de la masse volumique ρ et de $d\rho$.

Nous rappelons que $\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ ce qui nous donne $dP = -\frac{1}{\chi} \frac{dV}{V}$. Or la masse est reliée à la masse volumique et au volume par $m = \rho \cdot V$. Par conséquent :

$$dP = \frac{1}{\chi} \frac{d\rho}{\rho} \text{ puisque } dV = -\frac{m}{\rho^2} d\rho$$

A la surface du mercure : $\rho = \rho_0$ et $P = P_0$. En déduire l'expression donnant l'équation $\frac{\rho}{\rho_0}$ en fonction de χ , P et P_0 . Calculer la variation relative de masse du mercure lorsque la pression varie de 50 bars.

Nous venons de démontrer que $dP = \frac{1}{\chi} \frac{d\rho}{\rho}$. Par intégration, nous obtenons :

$$\int dP = \int \frac{1}{\chi} \frac{d\rho}{\rho} = \frac{1}{\chi} \int \frac{d\rho}{\rho} \text{ soit } P - P_0 = \frac{1}{\chi} (\ln \rho - \ln \rho_0) = \frac{1}{\chi} \left(\ln \frac{\rho}{\rho_0} \right)$$

Il advient en prenant l'exponentielle : $\rho = \rho_0 \cdot \exp[\chi(P - P_0)]$

Application numérique : $\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = \exp[\chi(P - P_0)] - 1 \approx \chi(P - P_0) \approx 1,3.10^{-4}$

5– Equation d'état d'un fil

On réalise un pendule en suspendant une masse $m=5 \text{ kg}$ à un fil d'acier de longueur $L_0 = 0,5\text{m}$ et de diamètre 2mm. L'équation d'état du fil se met sous la forme $L(T, F)$ où T est la température absolue et F la force de traction. On désigne par α_l le coefficient de dilatation linéique et par E_T le module d'Young défini ci dessous :

$$\alpha_l = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F = 2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \quad \text{et} \quad E_T = \frac{L}{s} \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_T = 0,21.10^{12} \text{ Pa}$$

Exprimer la différentielle dL en fonction de α_1 et E_T . En déduire l'équation d'état, sachant que L_0 correspond à une température T_0 et à une force de traction F_0 .

Par définition de la différentielle, nous avons :

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F dT + \left(\frac{\partial L}{\partial F} \right)_T dF \quad \text{soit} \quad dL = L \alpha_1 \cdot dT + \frac{L}{s \cdot E_T} \cdot dF$$

Si l'équation est une équation d'état, alors il existe une fonction $L(T, F)$ telle que :

$$\begin{cases} \frac{dL}{L} = \alpha_1 \cdot dT \Rightarrow L(F, T) = g(F) \cdot \exp(\alpha_1 T) \\ \left(\frac{\partial L}{\partial F} \right)_T = g'(F) \cdot \exp(\alpha_1 T) = \frac{L}{s \cdot E_T} \Rightarrow \frac{g'(F)}{g(F)} = \frac{1}{s \cdot E_T} \Rightarrow g(F) = C^{\text{ste}} \exp\left(\frac{F}{s \cdot E_T}\right) \end{cases}$$

Conclusion : on peut donc conclure que : $L(F, T) = C^{\text{ste}} \exp\left(\frac{F}{s \cdot E_T}\right) \cdot \exp(\alpha_1 T)$

$$\text{Soit : } L(F, T) = L_0 \cdot \exp\left(\frac{F - F_0}{s \cdot E_T}\right) \cdot \exp[\alpha_1 (T - T_0)]$$

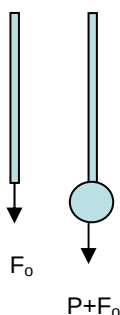
Que devient l'équation d'état si α_1 est suffisamment faible et E_T suffisamment grand ?

Si α_1 devient très petit et E_T très grand, les termes dans les exponentielles tendent vers 0. Nous devons donc effectuer un développement limité de l'exponentielle au voisinage de 0, soit :

$$\exp(X) \approx 1 + X \text{ quand } X \rightarrow 0 \text{ avec ici } X = \frac{F - F_0}{s \cdot E_T} + \alpha_1 (T - T_0)$$

$$\text{Ce qui nous donne : } L(F, T) = L_0 \left[1 + \frac{F - F_0}{s \cdot E_T} + \alpha_1 (T - T_0) \right]$$

Quelle doit être la variation de température pour que la longueur de fil ne varie pas lorsqu'on accroche la masse à l'extrémité du fil ?



$$\text{Il faut : } L(F, T) - L_0 = 0 \quad \text{soit} \quad L_0 \left[\frac{F - F_0}{s \cdot E_T} + \alpha_1 (T - T_0) \right] = 0$$

$$T - T_0 = - \frac{F - F_0}{\alpha_1 \cdot s \cdot E_T}$$

Application numérique :

$$F = F_0 + mg \quad \text{soit} \quad (T - T_0) = -3.717K$$

6 – Les coefficients thermoélastiques d'un gaz réel

Quels sont les coefficients thermoélastiques d'un gaz réel α , β et χ dont l'équation d'état s'écrit :

$$P(V - nb) = nRT$$

P = pression ;

V = volume ;

T = température absolue ; n = nombre d

Application : soit une masse de CO₂ occupant à 300 K sous une pression de 1 bar un volume de 22,4 L. Donner les valeurs de α , β et χ dans ces conditions.

Nous pouvons donc écrire que : $P = \frac{nRT}{(V - nb)}$ et calculer les trois coefficients :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{nR}{P} \right) = \frac{V - nb}{PV} = \frac{1 - nb/V}{T} \approx \frac{1}{T} \equiv \underline{0.0033 \text{ K}^{-1}}$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{P} \cdot \left(\frac{nR}{V - nb} \right) = \frac{1}{T} \equiv \underline{0.0033 \text{ K}^{-1}}$$

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(-\frac{nRT}{P^2} \right) = \frac{nRT}{VP^2} = \frac{1 - nb/V}{P} \approx \frac{1}{P} \equiv \underline{10^{-5} \text{ Pa}^{-1}}$$

7 – Equation d'état d'un gaz réel à partir des coefficients thermoélastiques

Le coefficient de compressibilité isotherme χ d'un gaz réel a pour expression :

$$\chi = \frac{RT}{P^2 V}$$

T, P et V désignant respectivement la température absolue, la pression et le volume du gaz. On fait subir à une mole de ce gaz une compression isotherme réversible l'amenant de l'état 1 à l'état 2 :

$P_1 = 1 \text{ bar}$	$V_1 = 22 \text{ L}$	$T_1 = 300 \text{ K}$	état 1
$P_2 = 3 \text{ bars}$	V_2	T_2	état 2

Etablir une expression du volume V en fonction de la pression à température constante. En déduire la variation de volume $V_2 - V_1$ à la température constante T_1 .

Par définition, nous avons $\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ ce qui nous donne pour le terme $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ l'égalité suivante :

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{RT}{P^2 V} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{RT}{P^2}$$

Par intégration, il advient : $\int \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \cdot dP = \int -\frac{RT}{P^2} \cdot dP = \frac{RT}{P} + f(T)$

Ce qui nous donne : $V_2 - V_1 = RT \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right)$

Application numérique :

$$V_2 - V_1 = 8.314 \times 300 \times \left(\frac{1}{3 \cdot 10^5} - \frac{1}{1 \cdot 10^5} \right) \equiv -0.16628 \text{ m}^3 = \underline{-16.628 \text{ L}}$$

Le coefficient de dilatation isobare relatif à une mole de gaz est en outre donné par

l'expression : $\alpha = \frac{\frac{a}{T^2} + \frac{R}{P}}{V}$

dans laquelle $a = 0,882 \text{ K m}^3$. Montrer que l'équation d'état molaire du gaz se met sous la forme :

$$P \left(V + \frac{a}{T} - K \right) = R T$$

K étant une constante que l'on calculera.

Par définition, nous avons $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ ce qui nous donne pour le terme $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ l'égalité suivante :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\frac{a}{T^2} + \frac{R}{P}}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{a}{T^2} + \frac{R}{P}$$

Par intégration, il advient :

$$\int \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \cdot dT = \int \left(\frac{a}{T^2} + \frac{R}{P} \right) \cdot dT = \int \frac{a}{T^2} \cdot dT + \int \frac{R}{P} \cdot dT = -\frac{a}{T} + \frac{RT}{P} + g(P)$$

Ce qui nous donne l'égalité suivante à partir de la première expression du volume :

$$-\frac{a}{T} + \frac{RT}{P} + g(P) = \frac{RT}{P} + f(T) \quad \text{soit} \quad \boxed{f(T) + \frac{a}{T} = g(P) = K}$$

Les deux fonctions dépendant de variables différentes et étant égales, elles valent une constante K.

Il en résulte de l'expression précédente issue de α : $V = -\frac{a}{T} + \frac{RT}{P} + g(P) = -\frac{a}{T} + \frac{RT}{P} + K$

Soit : $\boxed{P \left(V + \frac{a}{T} - K \right) = RT}$

Application numérique : $K = V + \frac{a}{T} - \frac{RT}{P} = 22 \cdot 10^{-3} \times \frac{0.882}{300} - \frac{8.314 \times 300}{1.10^5} \cong \underline{\underline{-0.0248}}$