

# THERMODYNAMIQUE

## chapitre 2

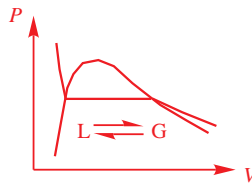
### Propriétés thermoélastiques des fluides

L'étude des fluides est particulièrement importante en thermodynamique pour deux raisons. La première est une raison conceptuelle : l'étude des gaz est plus aisée que celle des solides ou des liquides, car on peut en faire une modélisation à l'aide d'équations simples. L'étude des phases condensées (liquides puis solides) peut ensuite s'en déduire en compliquant petit à petit la théorie. La bonne adéquation entre les prédictions de la thermodynamique et le comportement expérimental des gaz a permis de montrer la validité de la théorie. D'autre part, les fluides sont importants d'un point de vue pratique : dans les machines à vapeur, les moteurs à essence, les centrales thermiques ou nucléaires, les appareils de chauffage ou de refroidissement, les échanges énergétiques se font la plupart du temps par l'intermédiaire d'un fluide.

Plan du chapitre.

1. Le modèle du gaz parfait
  - 1.1 Lois expérimentales à faible pression
  - 1.2 Équation d'état des gaz parfaits
  - 1.3 Mélange de gaz parfaits
  - 1.4 Validité de la loi des gaz parfaits
  - 1.5 Interprétation à l'échelle atomique
2. Modélisation des fluides réels
  - 2.1 Comportement des fluides à pression élevée
  - 2.2 Modèle de Joule et modèle de Van der Waals
3. Coefficients thermoélastiques et équation d'état expérimentale
  - 3.1 Variation du volume d'un fluide
  - 3.2 Notion de dérivée partielle
  - 3.3 Coefficients thermoélastiques d'un fluide
4. Cas des phases condensées

BCPST1 Fenelon  
Nicolas Clatin 2007



certains droits réservés  
ne peut pas être vendu

# 1 Le modèle du gaz parfait.

## 1.1 Lois expérimentales à faible pression.

L'étude du comportement thermoélastique des gaz, c'est-à-dire de la relation entre leurs propriétés thermiques et mécaniques, est ancienne, nettement antérieure à la naissance de la thermodynamique en tant que science cohérente. Trois lois expérimentales ont permis de fonder le modèle des gaz. On peut noter qu'à l'époque où elles ont été établies, la notion de quantité de matière se confondait avec la notion de masse; en effet, la mole était inconnue dans la mesure où le concept d'atome n'était lui-même pas établi.

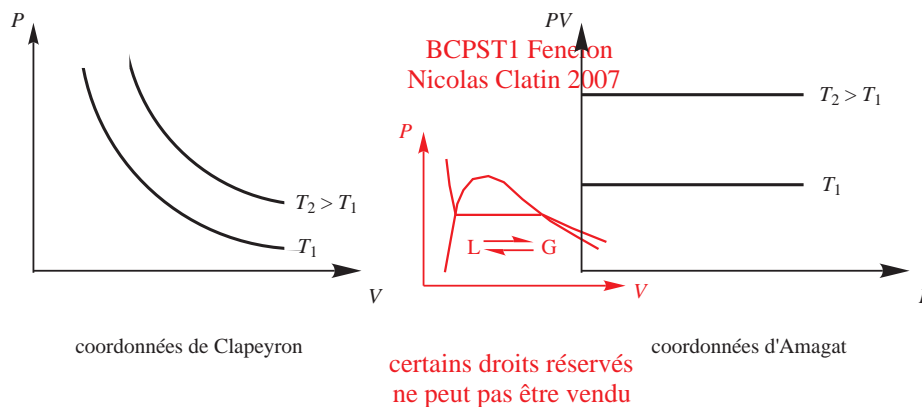
### 1.1.1 Loi de Boyle et Mariotte (1670).

Boyle et Mariotte ont montré indépendamment que, au cours d'une transformation à température constante d'une quantité donnée de gaz, le produit de la pression par le volume est constant :

$$PV = A \quad (1)$$

Dans la mesure où  $T$  et  $n$  sont maintenus constants,  $A$  est une fonction de ces deux paramètres :  $A_{(T,n)}$ . D'autre part, le produit  $PV$  est d'autant plus grand que  $T$  est grand.

En **coordonnées de Clapeyron** ( $P$  en fonction de  $V$ ), les isothermes constituent donc un réseau d'hyperboles. En **coordonnées d'Amagat** ( $PV$  en fonction de  $P$ ), les isothermes sont des droites horizontales.



### 1.1.2 Loi de Charles et Gay-Lussac (1800).

Charles et Gay-Lussac ont établi que, pour une masse donnée de gaz, le produit  $PV$  varie proportionnellement à la température. Si une quantité donnée d'un gaz passe d'un état  $(P_1, V_1, T_1)$  à un état  $(P_2, V_2, T_2)$ , alors

$$\frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (2)$$

De plus, ils ont montré que la variation du produit  $PV$  avec la température est identique pour tous les gaz. Pour une quantité donnée d'un autre gaz, passant de l'état  $(P'_1, V'_1, T'_1)$  à l'état  $(P'_2, V'_2, T'_2)$ , on a :

$$\frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} = \frac{P'_1 V'_1}{P'_2 V'_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (3)$$

En d'autres termes, pour une quantité donnée d'un gaz quelconque, on peut écrire :

$$\frac{PV}{T} = B \quad (4)$$

où  $B$  est une constante pour une quantité de gaz donnée, soit  $B_{(n)}$ .

### 1.1.3 Loi d'Avogadro et Ampère (1810).

Avogadro et Ampère ont montré qu'à  $T$  et  $P$  données, des volumes égaux de gaz contiennent le même nombre de molécules, autrement dit que  $V$  est proportionnel à  $n$ , pour  $T$  et  $P$  fixées.

Avogadro est l'un des premiers partisans du concept d'atome, qui lui a valu les sarcasmes de bon nombre de scientifiques durant toute sa vie. Le seul autre savant d'envergure acquis à l'atomisme au début du 19<sup>e</sup> siècle est Dalton.

## 1.2 Équation d'état des gaz parfaits.

La loi d'Avogadro et Ampère implique donc que, dans la relation (4), le paramètre  $B$  soit lui-même proportionnel à  $n$ , soit :  $B = Rn$ , où  $R$  étant la **constante des gaz parfaits**. L'équation d'état vérifiée par les gaz, connue sous le nom d'**équation d'état des gaz parfaits**, s'écrit finalement :

$$\boxed{PV = nRT} \quad \text{avec} \quad R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (5)$$

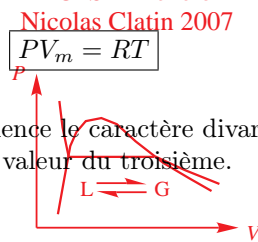
Dans cette équation, et même pour les applications en chimie :

- la pression est en Pa,
- la température est en K,
- le volume est en m<sup>3</sup>,
- la quantité de matière est en mol.

L'équation peut aussi s'écrire en introduisant le **volume molaire**  $V_m$ , qui est une grandeur intensive :

$$\boxed{PV_m = RT} \quad (6)$$

Cette formule a l'avantage de mettre en évidence le caractère divariant du système : la donnée de deux des trois paramètres intensifs  $P$ ,  $T$  et  $V_m$  impose la valeur du troisième.



## 1.3 Mélange de gaz parfaits.

certains droits réservés  
ne peut pas être vendu

### 1.3.1 Fractions molaires.

Considérons maintenant un mélange de  $N$  gaz parfaits dans un volume  $V$ , et soit  $n_1, n_2, \dots, n_N$  leurs nombres de moles respectifs. Le nombre de moles total de gaz est évidemment :

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_N = \sum_{j=1}^N n_j \quad (7)$$

$$\begin{array}{l} n_1 \text{ mol de } G_1 \\ n_2 \text{ mol de } G_2 \\ \vdots \\ n_N \text{ mol de } G_N \end{array}$$

On appelle **fraction molaire** du gaz  $G_k$ , notée  $x_k$ , la proportion du nombre de moles de ce gaz dans le mélange, soit :

$$\boxed{x_k = \frac{n_k}{n} = \frac{n_k}{\sum_{j=1}^N n_j}} \quad (8)$$

Il est clair que la somme des fractions molaires de tous les gaz présents vaut 1, ce qui revient à dire que la somme des proportions de tous les gaz présents est 100% :

$$\sum_{j=1}^N x_j = 1 \quad (9)$$

### 1.3.2 Pressions partielles.

Le mélange de gaz exerce une pression sur les parois du récipient, ou sur la membrane d'un capteur de pression. Celle-ci est reliée aux forces pressantes dues aux chocs entre les molécules de gaz, en déplacement perpétuel, sur la paroi ou la membrane. Il est bien évident que, plus un gaz est en quantité importante dans le mélange, plus sa contribution aux chocs, donc à la pression, est importante.

On appelle **pression partielle**  $P_k$  du gaz  $G_k$ , la contribution des molécules de ce gaz à la pression totale du mélange. La pression totale est la somme des contributions de chacun des gaz du mélange ; c'est la **loi de Dalton** :

$$P = \sum_{j=1}^N P_j \quad (10)$$

Dans le cas où les gaz sont parfaits, la pression totale est reliée au nombre de moles total par l'équation des gaz parfaits :

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{n_1RT}{V} + \frac{n_2RT}{V} + \dots + \frac{n_NRT}{V} \quad (11)$$

Chacun des termes de cette somme est homogène à une pression et ne dépend que du nombre de moles d'un seul gaz ; il s'agit donc des pressions partielles des gaz du mélange. Pour un mélange de gaz parfaits, la pression partielle du gaz  $G_k$  est donc :

$$P_k = \frac{n_kRT}{V} \quad (12)$$

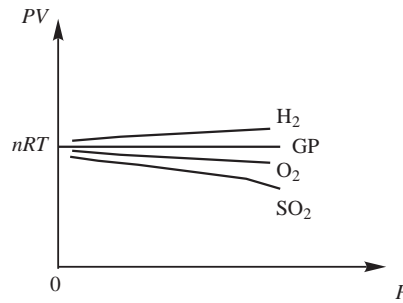
Ceci revient à dire que chacun des gaz du mélange vérifie l'équation des gaz parfaits, à condition de considérer sa pression partielle. De façon évidente, le rapport membre à membre de (12) par (11) donne :

$$\frac{P_k}{P} = \frac{n_k}{n_1 + n_2 + \dots + n_N} \Rightarrow P_k = x_k P \quad (13)$$

## 1.4 Validité de la loi des gaz parfaits.

Les lois expérimentales qui ont permis la construction du modèle des gaz parfaits ont toutes été établies pour des pressions peu importantes, les seules qu'il était possible d'atteindre à l'époque, et les mesures faites restaient relativement peu précises. Cela est en quelque sorte heureux, car cela a permis l'établissement d'un modèle simple du comportement thermoélastique des gaz, qui s'est avéré d'une grande utilité.

Pour un gaz parfait, à température constante,  $PV$  est constant, ce qui correspond à une droite horizontale en coordonnées d'Amagat. Des études plus fines montrent que les gaz réels s'écartent de la loi de Boyle et Mariotte lorsque la pression augmente. Ainsi, entre 0 et 3 bar, le produit  $PV$  varie de façon quasiment affine en fonction de  $P$ , avec une pente d'environ 1/1000 pour des gaz comme  $O_2$  ou  $H_2$ , et d'environ 1/100 pour  $SO_2$ .



On remarque cependant que, pour un nombre de moles donné, le produit  $PV$  tend vers la même valeur à basse pression, et ce quel que soit le gaz. Autrement dit, les gaz réels tendent vers un gaz parfait à basse pression : **le modèle du gaz parfait est un modèle limite des gaz réels à basse pression**, soit :

$$PV \xrightarrow{P \rightarrow 0} nRT \quad (14)$$

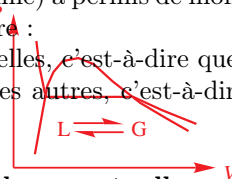
Une conséquence très importante est que, tant qu'on reste à des pressions modérées, et en particulier à la pression atmosphérique, il est légitime de faire l'approximation que les gaz sont parfaits, pour la plupart des applications pratiques.

## 1.5 Interprétation à l'échelle atomique.

BCPST1 Fenelon  
Nicolas Clatin 2007

La thermodynamique statistique (hors programme) a permis de montrer que le modèle du gaz parfait suppose de faire deux approximations au niveau moléculaire :

- les particules constituant le gaz sont ponctuelles, c'est-à-dire que chacune d'elle occupe un volume nul,
- les particules sont indépendantes les unes des autres, c'est-à-dire qu'il n'existe aucune interaction entre elles.



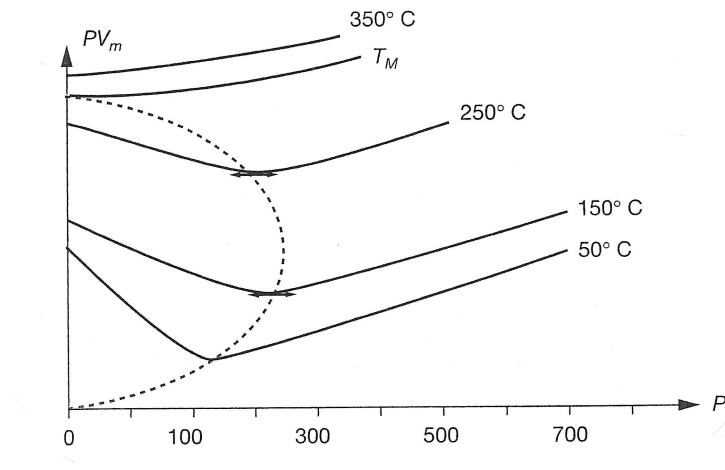
Un **gaz parfait** est donc constitué de **particules ponctuelles sans interaction entre elles**.

certains droits réservés  
ne peut pas être vendu

## 2 Modélisation des fluides réels.

### 2.1 Comportement des fluides à pression élevée.

Le modèle du gaz parfait est incapable d'interpréter certains faits expérimentaux : écart à la loi de Boyle et Mariotte, existence du point critique au-delà duquel le gaz est indiscernable du liquide (voir le chapitre suivant). En coordonnées d'Amagat, des études expérimentales ont montré que les isothermes d'un fluide réel au-delà de la température critique ont l'allure suivante.



Extrait de P. Grélias et J.P. Migeon, *BCPST1 Fenelon Physique 1<sup>ère</sup> année*, édition Tec&Doc. Nicolas Clatin 2007

On constate que les isothermes sont loin d'être des droites prévues par le modèle du gaz parfait.

Une étude précise montre que la pente des isothermes n'est pas nulle, et leur variation n'est même pas monotone en-dessous d'une température limite appelée la *température de Mariotte*. Les isothermes présentent un minimum, et le lieu de ces minima est une parabole (en pointillés). L'isotherme correspondant à la température de Mariotte est le seul pour lequel la pente soit nulle à l'origine.

De nombreux modèles ont été proposés pour décrire les fluides réels de façon plus fidèle que le modèle des gaz parfaits. En tout, plus d'une cinquantaine d'équations d'état ont été proposées. Il n'en existe aucune qui soit générale, c'est-à-dire qui permette de décrire le comportement de tous les fluides réels dans toute la gamme de pression. Chacune d'entre elles décrit le comportement de certains types de fluides dans un certain domaine de pression.

### 2.2 Modèle de Joule et modèle de Van der Waals.

Les équations d'état décrivant les fluides réels partent de l'équation d'état du gaz parfait, et introduisent des termes correctifs, destinés à s'affranchir des deux approximations du modèle des gaz parfaits à l'échelle atomique. Le modèle proposé par Van der Waals présente l'avantage d'être à la fois simple et réaliste pour toute une famille de fluides, appelés *fluides de Van der Waals*.

#### 2.2.1 Le covolume ; introduction d'un terme répulsif.

Dans le modèle du gaz parfait, les particules sont supposées ponctuelles, c'est-à-dire qu'elles ont un volume nul. Cela se traduit par le fait que, si on comprime un gaz parfait à température constante, jusqu'à une pression très grande, le volume molaire tend vers une valeur nulle :

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} \xrightarrow{P \rightarrow \infty} 0 \quad (15)$$

Or, les particules d'un gaz réel ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment. Lors d'une compression, il arrive un moment où les particules sont en contact (état condensé), et toute diminution de volume supplémentaire devient impossible. En clair, pour un gaz réel, on doit avoir une limite finie au volume molaire :

$$V_m = \frac{V}{n} \xrightarrow{P \rightarrow \infty} b \quad (16)$$

Le paramètre  $b$  s'interprète donc comme le **volume molaire minimal** du fluide, qui correspond à la place qu'occupent une mole des particules elles-mêmes. On l'appelle le **covolume**. La limite précédente peut encore s'écrire :

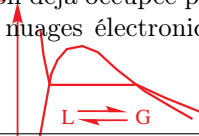
$$V_m - b \xrightarrow{P \rightarrow \infty} 0 \quad (17)$$

ce qui suggère de remplacer le terme  $V_m$  par  $V_m - b$  dans l'équation des gaz parfaits, pour prendre en compte le volume des particules. On arrive alors à l'**équation d'état de Joule** :

$$\boxed{P(V_m - b) = RT} \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{P(V - nb) = nRT} \quad (18)$$

Cette équation peut s'interpréter de façon légèrement différente. Prenons une particule quelconque de gaz dans l'enceinte de volume  $V$ . Si le gaz est parfait, les particules sont ponctuelles, et n'occupent en elles-mêmes aucune fraction du volume. La particule étudiée peut alors accéder à la totalité du volume  $V$  de l'enceinte. Dans le cas du gaz de Joule, en revanche, les autres particules occupent une place égale à  $nb$ ; le volume accessible à la particule étudiée n'est plus l'enceinte totale, mais le volume  $V - nb$ . Ceci revient à prendre en compte qu'une particule donnée ne peut se trouver sur une position déjà occupée par une autre particule. Si les deux particules se rapprochent trop, des forces répulsives (entre nuages électroniques, voire entre noyaux) vont devenir très importantes.

BCPST1 Fenelon  
Nicolas Clatin 2007

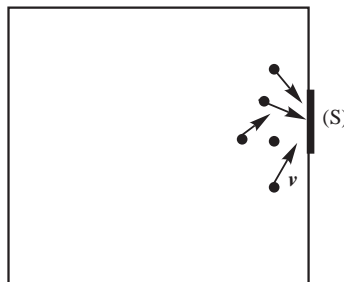


Le covolume est une modélisation des **interactions répulsives** entre molécules à très courte distance.

certains droits réservés  
ne peut pas être vendu

### 2.2.2 La pression moléculaire ; introduction d'un terme attractif.

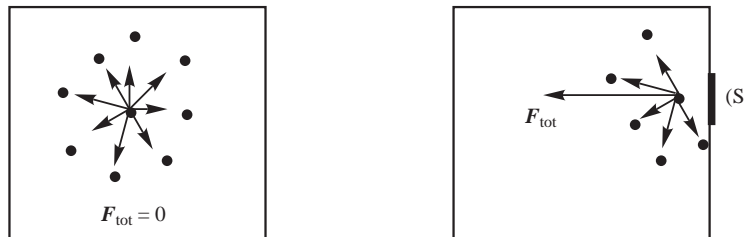
Un gaz de Joule diffère d'un gaz parfait car on a pris en compte le volume des particules elles-mêmes. Cependant, à l'instar du gaz parfait, le gaz de Joule est composé de particules sans interactions entre elles. Considérons la pression exercée par un gaz de Joule sur un élément (S) de paroi de l'enceinte. Elle est due aux chocs que les particules exercent sur (S), et est d'autant plus importante que les chocs sont à la fois nombreux et violents.



La pression engendrée par un gaz de Joule prend donc uniquement en compte les effets du déplacement des particules (direction et module de la vitesse des particules). Ce terme est qualifié de **pression cinétique**  $P_c$  et est donné par l'équation de Joule :

$$P_c = \frac{nRT}{V - nb} \quad (19)$$

En réalité, les particules du fluide sont en interaction les unes avec les autres. Sauf cas très particuliers, ces interactions sont des interactions de Van der Waals (voir le cours de chimie sur les interactions de faible énergie). Elles sont attractives, ce qui signifie qu'une particule est attirée par les particules qui l'entourent. Si cette particule est au sein du fluide, loin d'une paroi, elle est entourée de particules dans toutes les directions autour d'elle; la force globale d'attraction de la part de ses voisines est alors nulle en moyenne.



En revanche, pour une particule à proximité d'une paroi, la situation est différente. En effet, autour de cette particule, il y a beaucoup plus de particules voisines du côté de l'intérieur de l'enceinte que de particules voisines du côté de la paroi. De ce fait, la force globale d'interaction entre la particule étudiée et ses voisines n'est plus nulle en moyenne, mais dirigée du côté opposé à la paroi.

En conséquence, une particule tendant à entrer en collision avec l'élément de paroi (S) subit, au fur et à mesure qu'elle se rapproche de (S), une force à laquelle elle n'est pas soumise si les forces de Van der Waals n'existaient pas. Cette force tend :

- à diminuer le nombre de collisions entre les particules de fluide et (S) (certaines particules voient leur direction de déplacement changer suffisamment pour ne pas arriver sur (S)),
- à diminuer l'intensité des collisions entre les particules et (S) (la vitesse dans la direction de (S) est diminuée par la force attractive en sens contraire).

En définitive, les interactions attractives de Van der Waals tendent à diminuer la pression que le fluide exerce sur les parois, par rapport à la pression cinétique qu'exercerait un gaz de Joule. La pression d'un fluide réel peut donc s'écrire sous la forme :

$$P = P_c - P_m \quad \text{avec } P_m > 0 \quad (20)$$

Le terme  $P_m$ , appelé **pression moléculaire** ou **pression interne** du gaz, modélise les **interactions attractives** de type Van der Waals entre molécules.

Dans le cas des gaz à pression modérée,  $P_m \ll P_c$ , et de ce fait, la pression réelle du gaz est quasiment sa pression cinétique  $P \approx P_c$ . En effet, les particules de gaz sont relativement éloignées les unes des autres, et l'intensité des forces de Van der Waals diminue très vite avec la distance (en  $1/r^7$ ); on peut donc les négliger.

Dans le cas des fluides condensés comme les liquides, les interactions de Van der Waals sont importantes car les particules sont proches les unes des autres. Les deux termes  $P_m$  et  $P_c$  sont du même ordre de grandeur. Sous la pression atmosphérique, on a typiquement  $P_m \approx P_c \approx 10^3$  bar. La pression cinétique l'emporte généralement, de sorte que  $P = P_c - P_m \approx 1$  bar. Cependant, il existe des liquides tels que  $P_m > P_c$ , ce qui correspond à une pression négative! Le liquide attire les parois.



### 2.2.3 Équation d'état de Van der Waals.

Van der Waals a montré que, pour de nombreux gaz, la pression moléculaire varie de façon inversement proportionnelle au carré du volume molaire :

$$P_m = \frac{a}{V_m^2} = \frac{an^2}{V^2} \quad (21)$$

Les interactions attractives peuvent donc être prises en compte en introduisant la pression moléculaire dans l'équation de Joule :

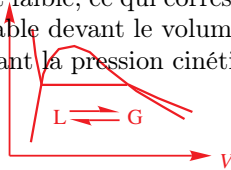
$$P = P_c - P_m = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \Rightarrow P + \frac{a}{V_m^2} = \frac{RT}{V_m - b} \quad (22)$$

On en déduit l'équation d'état de Van der Waals :

$$\left( P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad \Leftrightarrow \quad \left( P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (23)$$

Les paramètres  $a$  et  $b$  sont caractéristiques du fluide étudié, et sont tabulés pour un certain nombre de substances.

Comme on l'a vu précédemment, le modèle du gaz parfait interprète bien le comportement des gaz à basse pression. L'équation d'état de Van der Waals doit donc tendre vers l'équation d'état des gaz parfaits lorsque  $P \rightarrow 0$ . D'une part, lorsque la pression devient faible, c'est que la densité de particules devient petite, autrement dit, le nombre de particules par unité de volume est faible, ce qui correspond à  $V_m$  grand. Dans ce cas, le volume molaire des particules elles-mêmes devient négligeable devant le volume molaire du système, soit  $V_m - b \approx V_m$ . D'autre part, le terme  $a/V_m^2$  devient très petit devant la pression cinétique. On retrouve alors bien  $PV_m = RT$ .



certains droits réservés  
ne peut pas être vendu

### 3 Coefficients thermoélastiques et équation d'état expérimentale.

#### 3.1 Variation du volume d'un fluide.

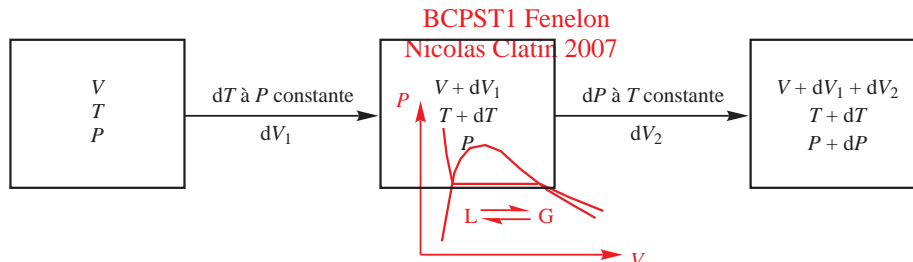
On se place maintenant d'un point de vue différent de celui du paragraphe précédent, dans lequel on a cherché à établir une équation d'état réaliste à partir de considérations théoriques. Dans cette partie, on définit des outils, appelés grandeurs thermoélastiques, permettant de *mesurer expérimentalement* les relations entre volume, pression et température, ou plus exactement comment le volume d'un système évolue en fonction de ses propriétés mécaniques (pression) et thermique (température). On s'efforcera ensuite d'en déduire une équation d'état expérimentale.

Considérons un système de volume  $V$ , sous la pression  $P$  à la température  $T$ . Le système est divariant ; la connaissance de  $P$  et  $T$  impose la valeur de  $V$ , autrement dit, le volume est une fonction des deux variables  $P$  et  $T$  :  $V(T, P)$ .

Supposons pour commencer que le système soit soumis à une variation infinitésimale  $dT$  de température, la pression étant maintenue constante. Il en résulte une variation infinitésimale du volume d'une valeur  $dV_1$ . Il est relativement raisonnable de postuler une loi de la forme :

$$dV_1 = A dT \quad (24)$$

Le paramètre  $A$  est une fonction de  $T$  et  $P$ , car il n'y a *a priori* pas de raison pour que la variation de volume sous l'effet de la variation de température  $dT$  soit la même pour toutes les pressions  $P$  et pour toutes les températures  $T$ .



Considérons maintenant qu'à partir de l'état précédent, on effectue une variation infinitésimale  $dP$  de pression, à température constante. Il en résulte une variation  $dV_2$  de volume, qu'on peut encore écrire sous la forme :

$$dV_2 = B dP \quad (25)$$

expression dans laquelle  $B$  est *a priori* une fonction de  $T$  et  $P$ . En définitive, la variation totale de volume sous l'effet d'une variation de pression  $dP$  et d'une variation de température  $dT$  est :

$$dV = A dT + B dP \quad (26)$$

#### 3.2 Notion de dérivée partielle.

Les considérations précédentes imposent d'introduire la notion mathématique de **dérivée partielle**, qui sert à quantifier les variations des fonctions de plusieurs variables. Dans le cas du volume du système précédent, si on se place à pression constante, soit  $dP = 0$ , la variation de volume s'écrit :

$$dV = A dT \quad (27)$$

En d'autres termes, à pression constante, on a :

$$A = \frac{dV}{dT} \quad (28)$$

c'est-à-dire que  $A$  est la dérivée du volume par rapport à  $T$ , la pression étant maintenue constante. C'est la **dérivée partielle** de  $V$  par rapport à  $T$ ; elle est notée :

$$A = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (29)$$

l'indice  $P$  rappelant que la pression est un paramètre du problème, mais qu'il est maintenu constant dans ce calcul particulier. Le symbole  $\partial$  se prononce « d rond », et l'expression ci-dessus se lit : « d rond  $V$  sur d rond  $T$  ».

De la même façon, à température constante, la variation élémentaire de volume est :

$$dV = B dP \Rightarrow B = \frac{dV}{dP} \quad (30)$$

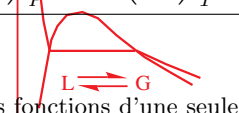
ce qui signifie que  $B$  est la dérivée partielle du volume par rapport à la température, la pression étant maintenue constante :

$$B = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (31)$$

La variation du volume  $V$ , qui dépend des deux paramètres  $P$  et  $T$ , s'écrit donc :

BCPST1 Fenelon  
Nicolas Clatin 2007

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (32)$$



Les règles de dérivation sont identiques à celle des fonctions d'une seule variable. Soit  $f$ , dépendant des deux paramètres  $x$  et  $y$ , et d'équation :

$$f(x, y) = xy^2 - x^2y \quad (33)$$

certains droits réservés  
ne peut pas être vendu

La dérivée partielle par rapport à  $x$  est effectuée en considérant  $y$  comme une constante; de même, pour effectuer la dérivée partielle par rapport à  $y$ , on garde  $x$  constant. On a alors :

$$\frac{\partial f}{\partial x} = y^2 - 2xy \quad \text{et} \quad \frac{\partial f}{\partial y} = 2xy - x^2 \quad (34)$$

Dans le cas général, les dérivées partielles par rapport aux deux variables ne sont pas égales. Ceci signifie seulement que la fonction  $f$  ne varie pas identiquement sous l'effet des variations de  $x$  et de  $y$ .

La notion de dérivée partielle est généralisable à toute fonction de plusieurs variables. Soit  $f$  une fonction des paramètres  $x_1, x_2, \dots, x_N$ . La variation infinitésimale de  $f$  s'écrit :

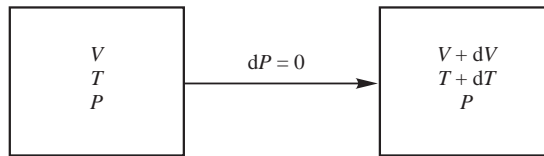
$$df = \sum_{j=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial x_j} \right) dx_j \quad (35)$$

### 3.3 Coefficients thermoélastiques d'un fluide.

#### 3.3.1 Coefficient de dilatation isobare.

Le **coefficient de dilatation isobare**, mesurable expérimentalement, quantifie l'augmentation relative de volume du système sous l'effet d'une variation de température à pression constante :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (36)$$



Le coefficient de dilatation isobare est une grandeur **toujours positive**, c'est-à-dire qu'une augmentation de température à pression constante induit toujours une augmentation de volume. Il s'exprime en  $K^{-1}$ . Dans le cas général,  $\alpha$  dépend de  $T$  et  $P$ .

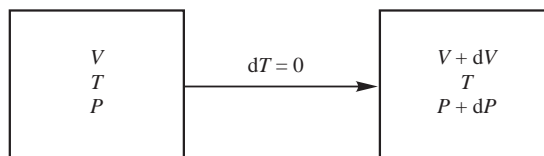
La détermination de  $\alpha$  se fait tout simplement en mesurant le volume de départ  $V$  et la variation de volume  $dV$  sous l'effet d'une variation de température  $dT$  imposée par le manipulateur et parfaitement connue, le tout étant maintenu à pression constante.

BCPST1 Fenelon  
Nicolas Clatin 2007

#### 3.3.2 Coefficient de compressibilité isotherme.

Le **coefficient de compressibilité isotherme**, également mesurable expérimentalement, quantifie l'augmentation relative de volume du système sous l'effet d'une variation de pression à température constante :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (37)$$



C'est une grandeur **toujours positive**, c'est-à-dire qu'une augmentation de pression à température constante induit toujours une diminution de volume (attention au signe négatif!). Il s'exprime en  $Pa^{-1}$ . Dans le cas général,  $\chi_T$  dépend de  $T$  et  $P$ .

#### 3.3.3 Équation d'état expérimentale d'un fluide.

À partir des valeurs de  $\alpha$  et  $\chi_T$ , on peut envisager de trouver une équation d'état expérimentale. La variation élémentaire de volume d'un système fluide divariant quelconque est donné par (32). En introduisant les coefficients thermoélastiques grâce à (36) et (37), on obtient :

$$dV = \alpha V dT - \chi_T V dP \quad (38)$$

Cette équation d'état est bien expérimentale, car  $\alpha$  et  $\chi_T$  sont des paramètres expérimentaux. Bien entendu, il est rare que les coefficients thermoélastiques soient connus sur une large gamme de températures et de pressions, d'une part parce que les mesures sont fastidieuses, et d'autre part parce qu'accéder à des températures ou des pressions très petites ou très grandes est techniquement peu aisé. En conséquence, on a généralement  $\alpha_{(T,P)}$  et  $\chi_{T(T,P)}$  sur un domaine limité de températures et de pressions, ce qui donne accès à une équation d'état valable uniquement dans ce domaine.

Telle qu'elle est présentée, (38) ne relie pas directement  $V$  à  $T$  et  $P$  mais seulement leurs variations relatives. Afin d'obtenir l'expression  $V_{(T,P)}$ , il faut intégrer cette relation, connaissant  $\alpha_{(T,P)}$  et  $\chi_{T(T,P)}$ .

### 3.3.4 Coefficients thermoélastiques du gaz parfait.

Dans le cas du gaz parfait, on sait que :

$$V = \frac{nRT}{P} \quad (39)$$

On en déduit les valeurs de  $\alpha$  et  $\chi_T$  en calculant les dérivées partielles. D'une part :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P} = \frac{V}{T} \Rightarrow \boxed{\alpha = \frac{1}{T}} \quad (40)$$

D'autre part :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{nRT}{P^2} = -\frac{V}{P} \Rightarrow \boxed{\chi_T = \frac{1}{P}} \quad (41)$$

BCPST1 Fenelon  
Nicolas Clatin 2007

Bien évidemment, cette façon de faire, à savoir déterminer les coefficients thermoélastiques à partir de l'équation d'état, n'a pas beaucoup d'intérêt. C'est l'opération inverse qui est utile, car pour des fluides réels, on ne connaît pas l'équation d'état, mais on peut mesurer les coefficients thermoélastiques. Supposons qu'on mesure, pour une quantité de matière donnée d'un certain fluide, dans une certaine gamme de pressions et de températures donnée, les coefficients thermoélastiques  $\alpha$  et  $\chi_T$ , et on observe que leur dépendance en  $T$  et  $P$  sont :

$$\alpha = \frac{1}{T} \quad \text{et} \quad \chi_T = \frac{1}{P} \quad (42)$$

On veut en déduire l'équation d'état du fluide. D'après (38), on a :

$$dV = \alpha V dT - \chi_T V dP = \frac{V}{T} dT - \frac{V}{P} dP \quad (43)$$

L'intégration est affaire de technique mathématique. Dans le cas considéré, il est possible de séparer les variables :

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \quad (44)$$

L'intégration d'une équation différentielle à plusieurs variables se fait en opérant variable après variable. Supposons pour commencer qu'on travaille à  $P$  constante. L'équation différentielle se réduit à :

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} \Rightarrow \ln V = \ln T + C \quad (45)$$

Le terme  $C$  est une constante d'intégration ; cependant, comme on a travaillé à  $P$  constante, toute grandeur dépendant de  $P$  apparaît constante. En conséquence,  $C$  dépend *a priori* de  $P$ . On peut toujours l'écrire sous

la forme :  $C_{(P)} = \ln K_{(P)}$  (il suffit de prendre  $K = e^C$  qui existe toujours et qui est unique). En définitive, l'intégration à  $P$  constante conduit à :

$$\ln V = \ln T + \ln K_{(P)} \quad (46)$$

Après réarrangement, on parvient à une première expression du volume, dans laquelle la dépendance en  $T$  est explicite, mais la dépendance en  $P$  est implicite car on ne connaît pas la forme de  $K_{(P)}$  :

$$\ln V = \ln (K_{(P)}T) \Rightarrow V = K_{(P)}T \quad (47)$$

Il faut déterminer  $K_{(P)}$ . Pour cela, on raisonne maintenant à  $T$  constante. D'une part, d'après (44), on a :

$$\frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P} \quad (48)$$

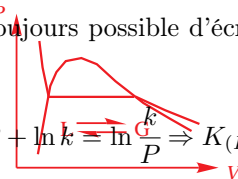
D'autre part, la dérivation de (46), toujours à  $T$  constant, donne :

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} + \frac{dK_{(P)}}{K_{(P)}} = \frac{dK_{(P)}}{K_{(P)}} \quad (49)$$

L'identification de (48) et (49) permet d'écrire :

$$\frac{dK_{(P)}}{K_{(P)}} = -\frac{dP}{P} \Rightarrow \ln K_{(P)} = -\ln P + D \quad (50)$$

Le paramètre  $D$  est une constante, qu'il est toujours possible d'écrire sous la forme  $D = \ln k$ . Finalement, on a :

$$\ln K_{(P)} = -\ln P + \ln k \Rightarrow \ln \frac{k}{P} \Rightarrow K_{(P)} = \frac{k}{P} \quad (51)$$


En reportant l'expression de  $K_{(P)}$  dans (47), on obtient une relation entre les trois paramètres  $T$ ,  $P$  et  $V$ , c'est-à-dire l'équation d'état du fluide étudié :

$$V = \frac{kT}{P} \Rightarrow PV = kT \quad (52)$$

On retrouve bien l'équation des gaz parfaits, le terme  $k$  étant une constante pour une quantité donnée de fluide.

## 4 Cas des phases condensées.

Si on considère un fluide condensé en-deça du point critique, c'est-à-dire un liquide, on constate que les coefficients thermoélastiques sont quasiment nuls :

$$\alpha \approx 0 \quad (53)$$

$$\chi_T \approx 0 \quad (54)$$

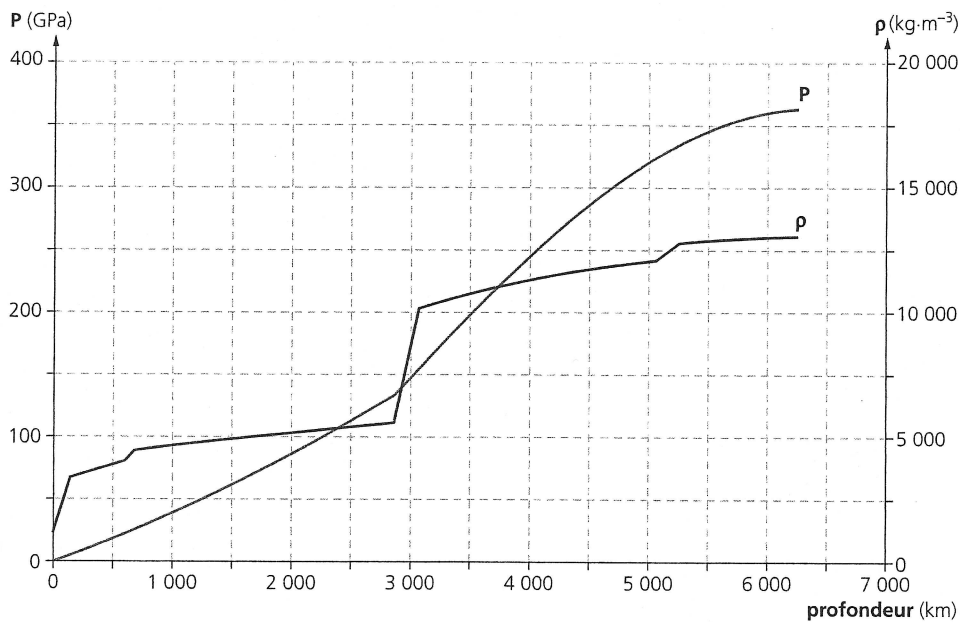
Ceci reflète le fait que les liquides sont extrêmement peu compressibles. L'équation d'état se réduit alors à :

$$dV = 0 \Rightarrow V = \text{cte} \quad (55)$$

Néanmoins, à pression élevée, il finit par y avoir des contractions notables, et des équations d'état, donnant les variations de  $V$  en fonction de  $P$  et  $T$ , ont été établies.

Pour ce qui est des solides, on peut procéder de même que pour les fluides, mais il est fréquent que la pression et le volume soient remplacés par la déformation et la contrainte appliquée. On peut encore mesurer les coefficients thermoélastiques et en déduire une équation d'état. On remarque cependant que, pour des pressions modérées, l'état solide se comporte comme l'état liquide : il est très peu déformable, et  $V \approx \text{cte}$ . Pour des pressions plus élevées, des déformations notables peuvent être observées. C'est le cas pour l'intérieur du globe terrestre par exemple : les pressions très élevées s'accompagnent de variations importantes de la masse volumique, donc du volume pour une quantité de matière donnée.

BCPST1 Fonction  
Nicolas Clatin 2007



Extrait de A. Dewaele et C. Sanloup, *L'intérieur de la Terre et des planètes*, éditions Belin.