

# ***Coefficients thermoélastiques et calorifiques d'un fluide***

## **I Equation d'état et jeu de paramètres indépendants**

La plupart des fluides (gaz et liquides) peuvent être caractérisés à leur équilibre thermodynamique par trois paramètres, pression  $P$ , volume  $V$  et température absolue  $T$ . Cependant, ces paramètres ne sont pas indépendants. Une relation les lie, comme dans le cas d'un système formé de  $n$  moles de gaz parfaits, où on a :

$$P V = n R T$$

soit une relation de la forme :

$$f(P, V, T) = 0$$

avec :

$$f(P, V, T) = P V - n R T$$

La formule des gaz parfaits est satisfaisante pour de nombreux gaz aux pressions ambiantes (dites faibles pressions) et d'autant plus que leurs constituants sont de petite taille, gaz monoatomiques ou diatomiques idéalement, ce qui est le cas de l'air, constitué pour simplifier aux 4/5 de diazote et pour 1/5 de dioxygène. Mais aux pressions habituelles, des gaz plus lourds comme le dioxyde de carbone, le méthane, l'éthane, le propane ou le butane peuvent être considérés comme suivant la loi des gaz parfaits.

Van der Waals a cependant établi une loi plus générale pour les gaz qui est de la forme :

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

$a$  et  $b$  apparaissent donc comme des termes correctifs qui, mis à 0, donnent l'équation des gaz parfaits.

## II Coefficients thermoélastiques

La fonction  $f(P, V, T)$  n'est pas toujours connue. Aussi, pour caractériser l'évolution d'un fluide d'un état  $(P, V, T)$  à un état voisin  $(P + dP, V + dV, T + dT)$ , on définit trois coefficients, qualifiés de coefficients thermo-élastiques et pouvant être mesurés expérimentalement.

- **Coefficient de dilatation volumique isobare** :

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

- **Coefficient d'augmentation de pression isochoire** :

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

- **Coefficient de compressibilité isotherme** :

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

$\alpha$  représente de façon concrète l'augmentation relative de volume pour une élévation de  $1^\circ\text{C}$  à pression constante.

$\beta$  représente de façon concrète l'augmentation relative de pression pour une élévation de  $1^\circ\text{C}$  à volume constant.

$K_T$  représente de façon concrète la baisse relative de volume pour une élévation de pression de  $1 \text{ Pa}$  à température constante.

## II Coefficients calorifiques

Le second principe a permis de mettre en évidence l'existence d'une fonction d'état  $S$  appelée entropie, telle que l'échange de chaleur élémentaire, s'écrive, dans une transformation réversible :

$$\delta Q = T dS$$

soit, en prenant le couple  $(T, V)$  pour décrire l'état d'un fluide :

$$\delta Q = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

On définit alors deux coefficients caloriques :

- **La capacité calorifique à volume constant** :

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

- **Le coefficient de chaleur latente de dilatation**

$$l = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

Ainsi, l'échange de chaleur élémentaire s'écrit :

$$\delta Q = C_V dT + l dV$$

De façon analogue, en choisissant les deux autres couples de variables d'état  $(T, P)$  et  $(V, P)$  on définit d'autres coefficients :

$$\delta Q = C_P dT + h dP$$

$$\delta Q = \lambda dV + \mu dP$$

Tous ces coefficients sont a priori des fonctions d'un couple de variables d'état et peuvent être évalués lors d'expériences par des mesures calorimétriques. Toutefois, pour, les gaz parfaits,  $C_V$  et  $C_P$  sont constants comme déjà mentionné.

### III Relations entre coefficients thermoélastiques et calorifiques

Des relations entre coefficients thermo-élastiques et coefficients calorifiques vont s'obtenir facilement en exprimant l'échange de chaleur élémentaire réversible, pour une transformation où un des paramètres d'état est fixé, de différentes façons.

#### 1) Transformation isobare : Pression $P$ constante

$$\delta Q = C_V dT + l dV = C_P dT = \lambda dV$$

En notant que, pour cette transformation :

$$\frac{dV}{dT} = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V$$

on en déduit :

$$l = \frac{C_P - C_V}{\alpha V}$$

$$\lambda = \frac{C_P}{\alpha V}$$

#### 2) Transformation isochore : Volume $V$ constant

$$\delta Q = C_V dT = C_P dT + h dP = \mu dP$$

En notant que, pour cette transformation :

$$\frac{dP}{dT} = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \beta P$$

on en déduit :

$$h = -\frac{C_P - C_V}{\beta P}$$

$$\mu = \frac{C_V}{\beta P}$$

3) Transformation isotherme : Température  $T$  constante

$$\delta Q = l dV = h dP = \lambda dV + \mu dP$$

En notant que, pour cette transformation :

$$\frac{dV}{dP} = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -K_T V = \frac{h}{l} = -\frac{\alpha V}{\beta P}$$

on en déduit :

$$K_T = \frac{\alpha}{\beta P}$$

4) Transformation adiabatique réversible : Entropie  $S$  constante

$$\delta Q = T dS = 0 = C_V dT + l dV = C_P dT + h dP = \lambda dV + \mu dP$$

On peut ainsi définir trois nouveaux coefficients thermo-élastiques :

- Le coefficient de baisse relative isentropique de volume :

$$\alpha_S = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = -\frac{C_V}{l V} = -\frac{\alpha C_V}{C_P - C_V}$$

- Le coefficient d'augmentation relative isentropique de pression :

$$\beta_S = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_S = -\frac{C_P}{P h} = \frac{\beta C_P}{C_P - C_V}$$

- **Le coefficient de compressibilité isentropique :**

$$K_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \frac{\mu}{\lambda V} = \frac{\alpha C_V}{\beta P C_P} = \frac{C_V}{C_P} K_T$$

#### **IV Coefficients thermoélastiques et calorifiques d'un gaz parfait**

On les déduit de la relation :

$$P V = n R T$$

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

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

$$K_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{n R T}{P V} = \frac{1}{T}$$

#### **V Energie interne et entropie d'un fluide à partir de son équation d'état**

Considérons un fluide d'équation d'état :

$$f(P, V, T) = 0$$

et une transformation réversible infinitésimale, faisant passer l'état de ce fluide d'un jeu de paramètres d'état  $(P, V, T)$  au jeu de paramètres  $(P + dP, V + dV, T + dT)$  par un échange de chaleur  $\delta Q$  et un travail de forces extérieures de pression  $-P dV$  uniquement.

Nous avons alors des variations d'énergie interne  $dU$  et d'entropie  $dS$  qui sont :

$$dU = \delta Q - P dV = C_V dT + l dV - P dV$$

Soit :

$$dU = C_V dT + (l - P) dV$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \frac{l}{T} dV$$

Dans ces relations,  $C_V$  et  $l$  sont a priori des fonctions du couple  $(T, V)$ . Cependant, une condition caractérise ces deux relations, à savoir le fait pour  $dU$  et  $dS$  de devoir être des différentielles exactes. Leurs dérivées croisées doivent donc être égales, ce qui se traduit par le système de conditions :

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial (l - P)}{\partial T} \right)_V \\ \left( \frac{\partial \left( \frac{C_V}{T} \right)}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial \left( \frac{l}{T} \right)}{\partial T} \right)_V \end{cases}$$

Soit :

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \\ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \frac{l}{T^2} \end{cases}$$

Finalement, en multipliant la seconde relation par  $T$ , le système équivaut à :

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \\ l = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \end{cases}$$

D'où la forme générale de la différentielle de l'énergie interne et de celle de l'entropie pour un fluide à paramètres d'état  $(P, V, T)$  dont deux sont indépendants :

$$dU = C_V dT + \left( T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right) dV$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

assorti de la condition :

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right)}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

Application à un fluide de Van der Waals :

L'équation d'état est de la forme :

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

d'où on extrait :

$$P = \frac{n R T}{V - n b} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

ainsi :

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

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = 0$$

Donc :

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$$

et  $C_V$  ne dépend que de la température.

En outre :

$$dU = C_V dT + \left(\frac{n R T}{V - n b} - P\right) dV = C_V dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{n R}{V - n b} dV$$

On peut donc intégrer les relations entre deux états, un état initial de paramètres  $(P_0, V_0, T_0, U_0, S_0)$  et un état final de paramètres  $(P, V, T, U, S)$

$$U - U_0 = \int_{T_0}^T C_V(T) dT + \int_{V_0}^V \frac{n^2 a}{V^2} dV$$

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T \frac{C_V(T)}{T} dT + \int_{V_0}^V \frac{n R}{V - n b} dV$$

D'où :

$$U = U_0 + \int_{T_0}^T C_V(T) dT + n^2 a \left( \frac{1}{V_0} - \frac{1}{V} \right)$$

$$S = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_V(T)}{T} dT + n R \operatorname{Ln} \left( \frac{V - n b}{V_0 - n b} \right)$$

La capacité calorifique étant, à une température donnée, une grandeur mesurable, on peut constater qu'elle varie peu sur des plages des températures usuelles. Si on la considère constante, les formules deviennent :

$$U = U_0 + C_V(T - T_0) + n^2 a \left( \frac{1}{V_0} - \frac{1}{V} \right)$$

$$S = S_0 + C_V \operatorname{Ln} \left( \frac{T}{T_0} \right) + n R \operatorname{Ln} \left( \frac{V - n b}{V_0 - n b} \right)$$

Si  $a$  et  $b$  sont mis à 0, on retrouve bien évidemment les formules des gaz parfaits