

I.U.T. de Saint-Omer Dunkerque
Département Génie Thermique et énergie

COURS DE THERMODYNAMIQUE

4^e semestre

Olivier PERROT
2009-2010

Table des matières

1	Mathématiques pour la thermodynamique	4
1.1	Dérivées partielles	4
1.2	Différentielles totales	5
1.3	Relations liant les dérivées partielles	5
1.4	Relation liant les coefficients thermoélastiques d'un fluide	7
2	Coefficients calorimétriques d'un fluide	9
2.1	Introduction	9
2.2	Expression de δW	9
2.3	Expression de δQ déduite de la différentielle dU	11
2.4	Expression de δQ déduite de la différentielle dH	12
3	Etude d'un fluide homogène :	18
3.1	Généralités : coefficients calorimétriques d'un fluide	18
3.2	Relations entre les coefficients calorimétriques	20
3.3	Relation déduite des propriétés des différentielles totales : généralités	21
3.3.1	Relation déduite des propriétés des différentielles totales : couple (T, V)	21
3.3.2	Relation déduite des propriétés des différentielles totales : couple (T, P)	23
3.3.3	Relation de Mayer généralisée	25
3.3.4	Relation entre les coefficients calorimétriques : conclusion	26
4	Etude thermodynamique des gaz parfaits	27
4.1	Introduction	27
4.2	Energie interne d'un gaz parfait	27
4.3	Enthalpie d'un gaz parfait	29
4.4	Equation d'un gaz parfait	30
4.5	Relation de Mayer pour un gaz parfait	32
4.6	Chaleurs massiques pour les gaz parfaits	33
4.7	Entropie d'un gaz parfait pour une mole	33

<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	3
4.8 Entropie d'un gaz parfait : applications	35
5 Étude thermodynamique des gaz réels	37
5.1 Compressibilité des gaz réels	37
5.2 Equation caractéristique de gaz réels	39
5.3 Équation de Van der Waals mise sous la forme $f(Y, P) = 0$. . .	39
5.3.1 Etude de la dérivée $\left[\left(\frac{dY}{dP} \right)_T \right]_{P=0}$	40
5.3.2 Comportement asymptotique du produit PV lorsque $P \rightarrow \infty$	42
5.3.3 Existence d'un minimum de compressibilité pour une valeur de P	42

Chapitre 1

Mathématiques pour la thermodynamique

1.1 Dérivées partielles

Si f est une fonction de deux variables indépendantes x et y , $f(x, y)$ s'appelle une fonction explicite des variables x et y . L'étude des variations de f peut se décomposer selon trois cas :

- x varie et y reste constant ;
- y varie et x reste constant ;
- x varie et y varie.

Lorsque x varie et y reste constant, $f(x, y)$ n'est fonction que de la variable x . Les variations de f par rapport à x s'étudient à l'aide de la dérivée de f par rapport à x avec y constant, qui se nomme **la dérivée partielle** de f par rapport à x à y constant :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x} \quad (1.1)$$

De même, les variations de f par rapport à y s'étudient à l'aide de la dérivée partielle de f par rapport à y à x constant qui a pour expression :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{f(x, y + \Delta y) - f(x, y)}{\Delta y} \quad (1.2)$$

1.2 Différentielles totales

Lorsque x et y varient, les variations de f s'étudient à l'aide de la **différentielle totale** donnée par :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \cdot dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \cdot dy \quad (1.3)$$

1.3 Relations liant les dérivées partielles

Soit $f(x, y, z) = 0$ une fonction à trois variables. Les variations du système sont totalement décrites à partir des variations de deux des variables, la troisième se déduisant des deux autres par la relation $f(x, y, z) = 0$. Chacune des variables peut être considérée comme une fonction des deux autres qui deviennent les variables indépendantes.

$$f(x, y, z) = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} x &= x(y, z) \\ y &= y(x, z) \\ z &= z(x, y) \end{aligned}$$

Si $x = x(y, z)$, x est considéré comme une fonction de y et z :

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \cdot dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \cdot dz \quad (1.4)$$

Si $y = y(x, z)$, y est considéré comme une fonction de x et z :

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \cdot dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \cdot dz \quad (1.5)$$

Remplaçons dans l'équation (1.4), dy par son expression donnée par l'équation (1.5) :

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz$$

Soit en regroupant les termes :

$$dx \left(1 - \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \right) = dz \left(\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \right)$$

CHAPITRE 1. MATHÉMATIQUES POUR LA THERMODYNAMIQUE 6

où dx et dz sont des variations indépendantes de x et z auxquelles on peut donner des valeurs arbitraires.

$$dx \left(1 - \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \right) = dz \left(\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \right)$$

- Si $dx \neq 0$ et $dz = 0$

$$1 - \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 0$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z} \quad (1.6)$$

Remarque :

Cette relation est vérifiée quelque soit la variable :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z &= \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z} \\ \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x &= \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x} \\ \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y &= \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y} \end{aligned}$$

$$dx \left(1 - \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \right) = dz \left(\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \right)$$

- Si $dx = 0$ et $dz \neq 0$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = 0 \quad \text{or} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = - \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y}$$

soit :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (1.7)$$

1.4 Relation liant les coefficients thermoélastiques d'un fluide

Supposons que l'équation d'état d'un fluide soit de la forme :

$$f(P, V, T) = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} P &= P(V, T) \\ V &= V(P, T) \\ T &= T(P, V) \end{aligned}$$

où P , V et T sont respectivement la pression, le volume et la température.

On appelle :

– Coefficient de dilatation thermique à pression constante :

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

– Coefficient de compressibilité isotherme :

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

– Coefficient de variation de pression à volume constant :

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

D'après la relation(1.7) en remplaçant x , y et z par P , V et T :

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

CHAPITRE 1. MATHÉMATIQUES POUR LA THERMODYNAMIQUE

Avec :

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

Remplaçons les dérivées partielles par les coefficients thermoélastiques :

$$\left(-\frac{1}{\chi V}\right) (\alpha V) \left(\frac{1}{\beta P}\right) = -1$$

$$\alpha = \beta \chi P \quad (1.8)$$

Chapitre 2

Coefficients calorimétriques d'un fluide

2.1 Introduction

La réduction d'un système à un gaz parfait permet d'écrire que les fonctions dU et dH ne dépendent que de la température. Pour un gaz réel ces quantités s'expriment en fonction de deux variables.

2.2 Expression de δW

Nous cherchons à exprimer δW en fonction de 2 des 3 variables P , V et T .

Nous avons trois possibilités selon le couple de variables choisies :

$$\delta W_{(P,V)} \quad , \quad \delta W_{(P,T)} \quad \text{et} \quad \delta W_{(V,T)}$$

1. Expression de $\delta W_{(P,V)}$

$$\delta W_{(P,V)} = -P dV \quad (2.1)$$

2. Expression de $\delta W_{(P,T)}$

A partir de l'expression $\delta W = -P dV$ exprimons dV en fonction des variables P et T soit :

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

$$\delta W_{(P,T)} = -P \left(\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \right) \quad (2.2)$$

3. Expression de $\delta W_{(V,T)}$

$\delta W_{(V,T)}$ s'écrit en fonction du couple (V, T) en exprimant la pression P comme fonction des variables soit :

$$\delta W_{(V,T)} = -P_{(V,T)} dV \quad (2.3)$$

Remarque : expression du travail pour un gaz parfait

$$\begin{aligned} (P, V) &\Rightarrow \delta W_{(P,V)} = -P dV \\ (P, T) &\Rightarrow \delta W_{(P,T)} = -P \left(\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \right) \end{aligned}$$

Calculons les dérivées partielles pour un gaz parfait :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T &= -\frac{nRT}{P^2} = -\frac{PV}{P^2} = -\frac{V}{P} \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P &= \frac{nR}{P} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta W_{(P,T)} &= -P \left(-\frac{V}{P} dP + \frac{nR}{P} dT \right) \\ &= V dP - nR dT \\ &= \frac{nRT}{P} dP - nR dT \end{aligned}$$

Cette expression pouvait être obtenue directement en différenciant l'équation des gaz parfaits :

$$\begin{aligned} PV = nRT &\Rightarrow P dV + V dP = nR dT \\ &\Rightarrow -P dV = V dP - nR dT \end{aligned}$$

$$(V, T) \Rightarrow \delta W_{(V,T)} = -P_{(V,T)} dV = -\frac{nRT}{V} dV$$

Conclusion : pour un gaz parfait :

$(P, V) \Rightarrow$	$\delta W_{(P,V)} = -P dV$
$(P, T) \Rightarrow$	$\delta W_{(P,T)} = \frac{n R T}{P} dP - n R dT$
$(T, V) \Rightarrow$	$\delta W_{(T,V)} = -\frac{n R T}{V} dV$

2.3 Expression de δQ déduite de la différentielle dU

Comme pour la quantité δW , cherchons à exprimer δQ en fonction de 2 des 3 variables P , V et T .

D'après le premier principe :

$$\delta Q = dU - \delta W$$

Nous avons donc 3 expressions possibles :

$$(P, V) \Rightarrow \delta Q_{(P,V)} = dU_{(P,V)} - \delta W_{(P,V)}$$

$$(P, T) \Rightarrow \delta Q_{(P,T)} = dU_{(P,T)} - \delta W_{(P,T)}$$

$$(T, V) \Rightarrow \delta Q_{(T,V)} = dU_{(T,V)} - \delta W_{(T,V)}$$

1. Couple (P, V)

$$\begin{aligned} \delta Q_{(P,V)} &= dU_{(P,V)} - \delta W_{(P,V)} \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P dV + P dV \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P + P \right) dV \end{aligned}$$

Posons : $\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V = m \lambda$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P + P = \mu$$

$$\delta Q_{(P,V)} = m \lambda dP + \mu dV \quad (2.4)$$

2. Couple (P, T)

$$\begin{aligned} \delta Q_{(P,T)} &= dU_{(P,T)} - \delta W_{(P,T)} \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + P dV \end{aligned}$$

Cette expression ne présente pas d'intérêt, les variations de Q s'exprimant ici en fonction des variations des 3 variables dP , dV et dT .

3. Couple (T, V)

$$\begin{aligned} \delta Q_{(T,V)} &= dU_{(T,V)} - \delta W_{(T,V)} \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + P dV \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right) dV \end{aligned}$$

Posons :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V &= m c_V \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P &= l \end{aligned}$$

$$\delta Q_{(T,V)} = m c_V dT + l dV \quad (2.5)$$

2.4 Expression de δQ déduite de la différentielle dH

Remarque :

Nous venons d'exprimer δQ à l'aide de la différentielle dU . Nous pouvons également exprimer δQ à partir de la différentielle dH :

$$\begin{aligned}
 \delta Q &= dU + P dV \\
 &= d(H - PV) + P dV \\
 &= dH - P dV - V dP + P dV \\
 &= dH - V dP
 \end{aligned}$$

1. Couple (P, V)

$$\begin{aligned}
 \delta Q_{(P,V)} &= dH_{(P,V)} - V dP \\
 &= \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_P dV - V dP \\
 &= \left(\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_V - V \right) dP + \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_P dV
 \end{aligned}$$

Posons : $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_V - V = m \lambda$
 $\left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_P = \mu$

$$\delta Q_{(P,V)} = m \lambda dP + \mu dV \quad (2.6)$$

2. Couple (P, T)

$$\begin{aligned}
 \delta Q_{(P,T)} &= dH_{(P,T)} - V dP \\
 &= \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT - V dP \\
 &= \left(\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right) dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT
 \end{aligned}$$

Posons : $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V = m h$
 $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = m c_P$

$$\delta Q_{(P,T)} = m c_P dT + m h dP \quad (2.7)$$

3. Couple (V, T)

$$\begin{aligned}\delta Q_{(V,T)} &= dH_{(V,T)} - V dP \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V dT - V dP\end{aligned}$$

Cette expression ne présente pas d'intérêt, les variations de Q s'expriment ici en fonction des variations des 3 variables dP , dV et dT .

CHAPITRE 2. COEFFICIENTS CALORIMÉTRIQUES D'UN FLUIDE 15

Expression de δQ : conclusion

A partir des expressions de δQ en fonction des différentielles des fonctions U et H , nous avons obtenu 6 expressions :

$\delta Q_{(P,V)} = dU + P dV$	$Q_{(P,V)} = m \lambda dP + \mu dV$	$\lambda = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V$ $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P + P$
$\delta Q_{(P,V)} = dH - V dP$	$\delta Q_{(P,V)} = m \lambda dP + \mu dV$	$\lambda = \frac{1}{m} \left(\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_V - V \right)$ $\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_P$
$\delta Q_{(P,T)} = dU + P dV$	sans intérêt	
$\delta Q_{(P,T)} = dH - V dP$	$\delta Q_{(P,T)} = m c_P dT + m h dP$	$c_P = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$ $h = \frac{1}{m} \left(\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right)$
$\delta Q_{(T,V)} = dU + P dV$	$\delta Q_{(T,V)} = m c_V dT + l dV$	$c_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ $l = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P$
$\delta Q_{(V,T)} = dH_{(V,T)} - V dP$	sans intérêt	

Remarques :

- **Terminologie :**

$$c_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad : \text{chaleur massique à volume constant}$$

$$c_P = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad : \text{chaleur massique à pression constante}$$

$$l = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \quad : \text{chaleur latente de dilatation isotherme}$$

$$h = \frac{1}{m} \left(\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right) \quad : \text{chaleur latente de compression}$$

isotherme

- Selon que l'on emploie la fonction U ou la fonction H l'expression des coefficients change :

$$\lambda = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V = \frac{1}{m} \left(\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_V - V \right)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P + P = \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_P$$

- **Variables extensives et variables intensives :**

Certains coefficients sont précédés de la masse du système (coefficients intensifs), tandis que d'autres ne le sont pas (coefficients extensifs), exemple :

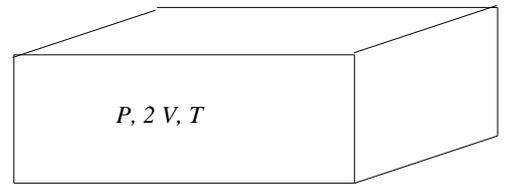
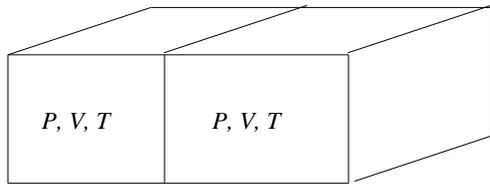
$$\delta Q_{(T,V)} = m c_V dT + l dV$$

Cette distinction est nécessaire pour généraliser la formule à une partie quelconque du système.

Définition

Une variable est dite intensive si elle ne varie pas lorsque les dimensions du système varient : exemple la température

CHAPITRE 2. COEFFICIENTS CALORIMÉTRIQUES D'UN FLUIDE 17



Dans la formule $\delta Q_{(T,V)} = m c_V dT + l dV$:

$\delta Q_{(T,V)}$ est extensif.

dV est extensif.

dT est intensif mais le produit $m c_V dT$ est extensif.

Chapitre 3

Etude d'un fluide homogène :

3.1 Généralités : coefficients calorimétriques d'un fluide

La quantité de chaleur δQ peut s'exprimer de 3 façons différentes selon le couple de variables utilisées :

$$\delta Q_{(T,V)} = m c_V dT + l dV$$

$$\delta Q_{(P,V)} = m \lambda dP + \mu dV$$

$$\delta Q_{(P,T)} = m c_P dT + m h dP$$

Remarques :

1. Dans l'expression $\delta Q_{(T,V)} = m c_V dT + l dV$:

c_V est une fonction des variables (T, V) et s'écrit $c_{V(T,V)}$

l est une fonction des variables (T, V) et s'écrit $l_{(T,V)}$

$$\delta Q_{(T,V)} \text{ s'écrit : } \delta Q_{(T,V)} = m c_{V(T,V)} dT + l_{(T,V)} dV$$

La quantité de chaleur δQ s'exprime donc selon le couple de variables utilisées :

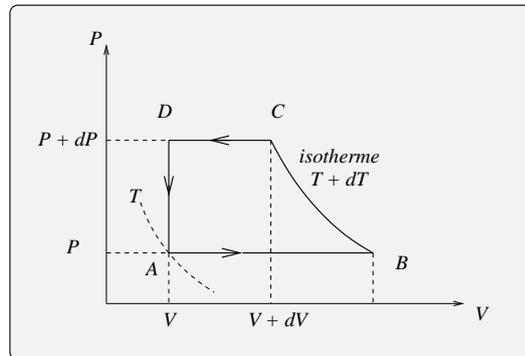
$$\delta Q_{(T,V)} = m c_{V(T,V)} dT + l_{(T,V)} dV$$

$$\delta Q_{(P,V)} = m \lambda_{(P,V)} dP + \mu_{(P,V)} dV$$

$$\delta Q_{(P,T)} = m c_{P(P,T)} dT + m h_{(P,T)} dP$$

2. Equivalence des expressions en (T, P) , (T, V) et (P, V)

Montrons que ces trois expressions sont équivalentes. Considérons le cycle suivant :



Expression des échanges de chaleur :

Pour chaque transformation du cycle, nous cherchons à écrire δQ sous la forme : $\delta Q = X dY$

$$A \rightarrow B \text{ isobare de } T \text{ à } (T + dT) \Rightarrow \delta Q_{AB} = m c_P dT$$

$$B \rightarrow C \text{ isotherme de } P \text{ à } (P + dP) \Rightarrow \delta Q_{BC} = m h dP$$

$$C \rightarrow D \text{ isobare de } (V + dV) \text{ à } V \Rightarrow \delta Q_{CD} = -\mu dV$$

$$D \rightarrow A \text{ isochore de } (P + dP) \text{ à } P \Rightarrow \delta Q_{DA} = -m \lambda dP$$

Pour le cycle complet l'échange de chaleur est égal à :

$$\delta Q_{cycle} = m c_P dT + m h dP - \mu dV - m \lambda dP$$

Evaluation des échanges de travail

$$|\delta W| = \text{à la surface du cycle soit } |\delta W| < 2 dP dV$$

La valeur absolue du travail est donc un infiniment petit du deuxième ordre, négligeable devant l'échange de chaleur qui est un infiniment petit du premier ordre.

$\delta W + \delta Q = 0$ se réduit donc à $\delta Q = 0$ soit :

$$m c_P dT + m h dP - \mu dV - m \lambda dP = 0$$

$$m c_P dT + m h dP = \mu dV + m \lambda dP$$

$$\delta Q_{(P,V)} = \delta Q_{(P,T)}$$

3.2 Relations entre les coefficients calorimétriques

Considérons une transformation **isobare**. Pour l'unité de masse δQ s'écrit :

$$\delta Q = c_V dT + l dV = \mu dV = c_P dT$$

$$\text{Si } P = C^{te}, \mu = c_P \frac{dT}{dV} \Rightarrow$$

$$\mu = c_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

$$\text{Si } P = C^{te}, l = (c_P - c_V) \frac{dT}{dV} \Rightarrow$$

$$l = (c_P - c_V) \left(\frac{dT}{dV} \right)_P$$

Considérons maintenant une transformation **isochore**. Pour l'unité de masse δQ s'écrit :

$$\delta Q = c_V dT = c_P dT + h dP = \lambda dP$$

$$\text{Si } V = C^{te}, \lambda = c_V \frac{dT}{dP} \Rightarrow$$

$$\lambda = c_V \left(\frac{dT}{dP} \right)_V$$

$$\text{Si } V = C^{te}, \Rightarrow$$

$$h = (c_V - c_P) \left(\frac{dT}{dP} \right)_V$$

3.3 Relation déduite des propriétés des différentielles totales : généralités

Nous allons établir de nouvelles relations entre les coefficients calorimétriques en exprimant que l'énergie interne U et l'entropie S sont des différentielles totales¹.

Propriété :

Soit $f(x, y)$ une fonction à deux variables. La différentielle totale df de la fonction f s'écrit :

$$df = A(x, y) \cdot dx + B(x, y) \cdot dy$$

Et l'on a :

$$\left(\frac{\partial A(x, y)}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial B(x, y)}{\partial x} \right)_y$$

3.3.1 Relation déduite des propriétés des différentielles totales : couple (T, V)

Expression de U et S

1. Fonction U

$$\begin{aligned} dU &= \delta W_{(P,V)} + \delta Q_{(P,V)} = -P dV + c_V dT + l dV \\ &= c_V dT + (l - P) dV \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \text{à } V \text{ constant : } c_V = \frac{dU}{dT} \quad \text{soit} \quad c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$\Rightarrow \text{à } T \text{ constant : } (l - P) = \frac{dU}{dV} \quad \text{soit} \quad (l - P) = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

Relation entre les dérivées croisées :

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

¹Voir Cours de mathématiques spéciales, Commissaire et Cagnac, tome 2, p 342

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (3.1)$$

2. Fonction S

$$dS = \frac{c_V}{T} dT + \frac{l}{T} dV$$

$$\Rightarrow \text{à } V \text{ constant : } c_V = T \frac{dS}{dT} \quad \text{soit} \quad c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

$$\Rightarrow \text{à } T \text{ constant : } l = T \frac{dS}{dV} \quad \text{soit} \quad l = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

Relations entre les dérivées croisées :

$$dS = \frac{c_V}{T} dT + \frac{l}{T} dV$$

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \frac{l}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \frac{l}{T} \quad (3.2)$$

Comparons les équations (3.1) et (3.2) :

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

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \frac{l}{T}$$

Soit la 1^{re} relation de Clapeyron :

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

Dérivons maintenant l'équation (3.3.1) par rapport à la variable T à V constant et substituons le résultat dans l'équation (3.2)

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

or

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \frac{l}{T} \quad \text{d'après (3.2)} \\ &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \end{aligned}$$

et donc :

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V \quad (3.3)$$

3.3.2 Relation déduite des propriétés des différentielles totales : couple (T, P)

Expression de U et S

1. Fonction U

$$\begin{aligned} dU &= \delta W_{(P,T)} + \delta Q_{(P,T)} \\ &= -P dV + c_P dT + h dP \\ &= -P \left(\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \right) + c_P dT + h dP \\ &= \left(c_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) dT + \left(h - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right) dP \end{aligned}$$

$$dU = \left(c_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) dT + \left(h - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right) dP$$

Relation entre les dérivées croisées :

$$\left[\frac{\partial}{\partial P} \left(c_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(h - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right) \right]_P$$

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - P \frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T} = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P - P \frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T}$$

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \quad (3.4)$$

2. Fonction S

$$dS = \frac{\delta Q_{(P,T)}}{T}$$

$$= \frac{c_P}{T} dT + \frac{h}{T} dP$$

$$\Rightarrow \text{à } P \text{ constant : } c_P = T \frac{dS}{dT} \quad \text{soit} \quad c_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

$$\Rightarrow \text{à } T \text{ constant : } h = T \frac{dS}{dP} \quad \text{soit} \quad h = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

$$dS = \frac{c_P}{T} dT + \frac{h}{T} dP$$

Relation entre les dérivées croisées :

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_P}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P - \frac{h}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P - \frac{h}{T} \quad (3.5)$$

Comparons les équations (3.4) et (3.5) :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &= \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \\ \left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T &= \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P - \frac{h}{T} \end{aligned}$$

Soit la 2^e relation de Clapeyron :

$$h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3.6)$$

Dérivons maintenant l'équation (3.6) et substituons le résultat dans l'équation (3.5)

$$h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

or

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T &= \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P - \frac{h}{T} \quad \text{d'après 3.5} \\ &= - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned}$$

et donc :

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \quad (3.7)$$

3.3.3 Relation de Mayer généralisée

A partir des deux relations définissant la fonction l il vient :

$$l = (c_P - c_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \quad l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$c_P - c_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3.8)$$

3.3.4 Relation entre les coefficients calorimétriques : conclusion

$$\mu = c_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \quad l = (c_P - c_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

$$\lambda = c_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \quad h = (c_V - c_P) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$$

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad l - P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

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

$$c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad c_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

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

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_V - \frac{l}{T}$$

$$l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = T \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \quad \left(\frac{\partial c_P}{\partial P} \right)_T = -T \frac{\partial^2 V}{\partial T^2}$$

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

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P - \frac{h}{T}$$

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

Chapitre 4

Etude thermodynamique des gaz parfaits

4.1 Introduction

En partant de la description générale des systèmes à trois variables liées par une équation d'état, nous allons rechercher les caractéristiques des gaz parfaits. Deux démarches sont alors envisageables :

1. A partir de l'équation des gaz parfaits, nous pouvons déterminer l'expression des coefficients calorimétriques c_V , c_P , l , h ,... et donc en déduire le comportement du système dans des conditions déterminées.
2. A partir des lois de Joule, Gay-Lussac,.. retrouver directement l'équation d'état des gaz parfaits.

4.2 Energie interne d'un gaz parfait

Expression de dU

$$dU = \delta W + \delta Q = -P dV + c_{V(V,T)} dT + l_{(V,T)} dV$$

Calcul du coefficient l pour un gaz parfait :

$$l_{(V,T)} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad PV = nRT$$
$$l_{(V,T)} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{nR}{V} \right) = P$$

CHAPITRE 4. ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ PARFAITS 28

$$dU = -P dV + c_{V(V,T)} dT + l_{(V,T)} dV \quad \text{avec} \quad l_{(V,T)} = P$$

$$dU = c_{V(V,T)} dT$$

A priori U est donc une fonction des variables V et T . Montrons que $c_{V(V,T)}$ ne dépend pour un gaz parfait que de la variable T .

Calcul de la dérivée partielle $\left(\frac{\partial c_V}{\partial V}\right)_T$ pour un gaz parfait :

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

$$P = \frac{nRT}{V} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

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

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

$c_{V(V,T)}$ ne dépend pas de la variable V pour un gaz parfait.

$c_{V(V,T)}$ ne dépend pas de la variable V pour un gaz parfait.

$$dU = c_{V(T)} dT$$

1^{re} loi de Joule : un gaz vérifie la 1^{re} loi de Joule si son énergie interne ne dépend que de la température :

$$U_B - U_A = \int_{T_A}^{T_B} c_{V(T)} dT$$

Remarque :

Enfin si $c_{V(T)}$ ne dépend pas de la température :

$$U_B - U_A = c_V (T_B - T_A)$$

4.3 Enthalpie d'un gaz parfait

Expression de dH

$$\begin{aligned}
 dH &= dU + P dV + V dP \\
 &= \delta Q + \delta W + P dV + V dP \\
 &= c_P dT + h dP - P dV + P dV + V dP \\
 &= c_P dT + h dP + V dP \\
 &= c_P dT + (h + V) dP
 \end{aligned}$$

Expression de dH

$$dH = c_P dT + (h + V) dP$$

Calcul du coefficient h pour un gaz parfait :

$$\begin{aligned}
 h_{(P,T)} &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{et} \quad PV = nRT \\
 h_{(P,T)} &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{nR}{P} \right) = -V
 \end{aligned}$$

$$dH = c_{P(P,T)} dT + (h_{(P,T)} + V) dP \quad \text{avec} \quad h_{(P,T)} = -V$$

$$dH = c_{P(P,T)} dT$$

A priori H est donc une fonction des variables P et T . Montrons que $c_{P(P,T)}$ ne dépend pour un gaz parfait que de la variable T .

Enthalpie d'un gaz parfait

Calcul de la dérivée partielle $\left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T$ pour un gaz parfait :

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

$$V = \frac{nRT}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nR}{P}\right) = 0$$

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T = 0$$

$c_{P(P,T)}$ ne dépend pas de la variable P pour un gaz parfait.

$$dH = c_{P(T)} dT$$

2^e loi de Joule : un gaz vérifie la 2^e loi de Joule si son enthalpie ne dépend que de la température :

$$H_B - H_A = \int_{T_A}^{T_B} c_{P(T)} dT$$

Remarque :

Enfin si $c_{P(T)}$ ne dépend pas de la température :

$$H_B - H_A = c_P (T_B - T_A)$$

4.4 Equation d'un gaz parfait

Nous pouvons définir un gaz parfait comme un fluide vérifiant les deux lois de Joule soit :

CHAPITRE 4. ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ PARFAITS 31

1^{re} loi de Joule : U est fonction uniquement de T soit :

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

2^e loi de Joule : H est fonction uniquement de T soit :

$$h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -V$$

1^{re} loi de Joule :

$$l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = P \Rightarrow \text{à } V = C^{te} \quad \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T} \Rightarrow$$

$$P = T \varphi(V)$$

2^e loi de Joule :

$$h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -V \Rightarrow \text{à } P = C^{te} \quad \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} \Rightarrow$$

$$V = T \psi(P)$$

Éliminons T entre les deux équations : il vient

$$\left. \begin{array}{l} P = T \varphi(V) \\ V = T \psi(P) \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{P}{\varphi(V)} = \frac{V}{\psi(P)}$$

$$P \psi(P) = V \varphi(V)$$

Le premier membre de cette équation ne dépend que de P , tandis que le second membre ne dépend que de V , on a donc :

$$P \psi(P) = V \varphi(V) = C^{te} = K$$

$$P \psi(P) = K \Rightarrow \psi(P) = \frac{K}{P}$$

La 2^e loi de Joule s'écrit : $V = T\psi_{(P)} = T \frac{K}{P}$ soit :

$$PV = KT$$

$$V\varphi_{(V)} = K \Rightarrow \varphi_{(V)} = \frac{K}{V}$$

La 1^{re} loi de Joule s'écrit : $P = T\varphi_{(V)} = T \frac{K}{V}$ soit :

$$PV = KT$$

Détermination de la constante K :

Loi d'Avogadro : Les molécules de tous les gaz parfaits occupent le même volume dans les conditions normales :

Pour une mole on a :

$$K = R = \frac{101325 \cdot 22,414 \cdot 10^{-3}}{273} = 8,315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$$

4.5 Relation de Mayer pour un gaz parfait

Si l'unité de masse est le *kg* la loi des gaz parfaits s'écrit $PV = rT$ et d'après (3.8) $c_P - c_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

$$\left. \begin{array}{l} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{r}{V} \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{r}{P} \end{array} \right\} \Rightarrow c_P - c_V = T \frac{r}{V} \frac{r}{P} = r$$

Si l'unité de masse est le *kg* : $c_P - c_V = r$

Si l'unité de masse est la mole : $C_P - C_V = R$

4.6 Chaleurs massiques pour les gaz parfaits

En posant $\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{C_P}{C_V}$ on a :

$$c_V = \frac{R}{\gamma - 1} \quad c_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

On démontre que :

– pour les gaz parfaits monoatomiques :

$$c_P = \frac{5}{2} R \quad , \quad c_V = \frac{3}{2} R \quad , \quad \gamma = \frac{5}{3} = 1,66$$

– pour les gaz parfaits diatomiques :

$$c_P = \frac{7}{2} R \quad , \quad c_V = \frac{5}{2} R \quad , \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1,4$$

4.7 Entropie d'un gaz parfait pour une mole

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{rev}$$

Expression de δQ pour un gaz parfait :

$$\begin{aligned} \delta Q &= c_V dT + l dV = c_V dT + P dV \\ &= c_P dT + h dP = c_P dT - V dP \\ &= \lambda dP + \mu dV \end{aligned}$$

Calcul de λ et μ pour un gaz parfait

$$\lambda = c_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \quad \mu = c_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

$$T = \frac{PV}{R} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = \frac{V}{R} \quad \Rightarrow \quad \lambda = c_V \frac{V}{R} = c_V \frac{T}{P}$$

CHAPITRE 4. ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ PARFAITS 34

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{P}{R} \Rightarrow \mu = c_P \frac{P}{R} = c_P \frac{T}{V}$$

Pour un gaz parfait δQ s'écrit :

$$\begin{aligned} \delta Q &= c_V dT + P dV \\ &= c_P dT - V dP \\ &= c_V \frac{T}{P} dP + c_P \frac{T}{V} dV \end{aligned}$$

Expression de δS pour un gaz parfait :

$$\begin{aligned} \delta S &= \frac{c_V}{T} dT + \frac{P}{T} dV = \frac{c_V}{T} dT + R \frac{dV}{V} \\ &= \frac{c_P}{T} dT - \frac{V}{T} dP = \frac{c_P}{T} dT - R \frac{dP}{P} \\ &= c_V \frac{dP}{P} + c_P \frac{dV}{V} \end{aligned}$$

Si c_P et c_V sont indépendants de la température,

$$\begin{aligned} S_B - S_A &= c_V \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + R \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) && \text{couple : } (T, V) \\ &= c_P \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) - R \ln \left(\frac{P_B}{P_A} \right) && \text{couple : } (T, P) \\ &= c_V \ln \left(\frac{P_B}{P_A} \right) + c_P \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) && \text{couple : } (P, V) \end{aligned}$$

Pour n moles la variation d'entropie est :

$$\begin{aligned}
 S_B - S_A &= n c_V \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + n R \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) && \text{couple : } (T, V) \\
 &= n c_P \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) - n R \ln \left(\frac{P_B}{P_A} \right) && \text{couple : } (T, P) \\
 &= n c_V \ln \left(\frac{P_B}{P_A} \right) + n c_P \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) && \text{couple : } (P, V)
 \end{aligned}$$

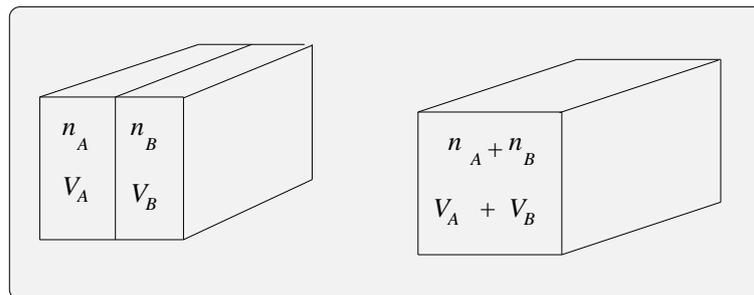
4.8 Entropie d'un gaz parfait : applications

1. **Application 1 : un gaz occupe tout le volume qui lui est offert.** Exprimons la variation d'entropie d'un gaz en fonction du couple (T, V) :

$$S_B - S_A = c_V \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + R \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

L'entropie est donc une fonction croissante du volume et de la température. Si $T = C^{te}$ et si V croît, la variation d'entropie est positive : **la transformation est irréversible.**

2. **Application 2 : Diffusion de deux gaz.** Considérons la diffusion de deux gaz A et B initialement à la même température T_0 et à la même pression P_0



État initial (1)

$$P_0 V_A = n_A R T_0$$

$$P_0 V_B = n_B R T_0$$

État final (2)

$$P_0 (V_A + V_B) = (n_A + n_B) R T_0$$

CHAPITRE 4. ETUDE THERMODYNAMIQUE DES GAZ PARFAITS 36

La variation d'entropie du gaz A est :

$$(S_2 - S_1)_A = n_A R \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_A} \right)$$

La variation d'entropie du gaz B est :

$$(S_2 - S_1)_B = n_B R \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_B} \right)$$

La variation d'entropie totale est :

$$\Delta S = n_A R \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_A} \right) + n_B R \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_B} \right)$$

$\Delta S > 0$ le mélange des deux gaz est irréversible.

Chapitre 5

Étude thermodynamique des gaz réels

Diverses études menées sur la compressibilité ont montré que :

1. Aucun gaz ne suit la loi de Mariotte : $PV = C^{te}$ pour une isotherme ;
2. A $T = C^{te}$ le produit PV passe par un minimum, si T est inférieure à une certaine température T_M ;
3. La liquéfaction d'un gaz ne peut s'observer que si la température est inférieure à une certaine température T_C ;

La loi des gaz parfaits ne permet ni de comprendre ni d'interpréter le comportement des gaz à mesure que la pression croît.

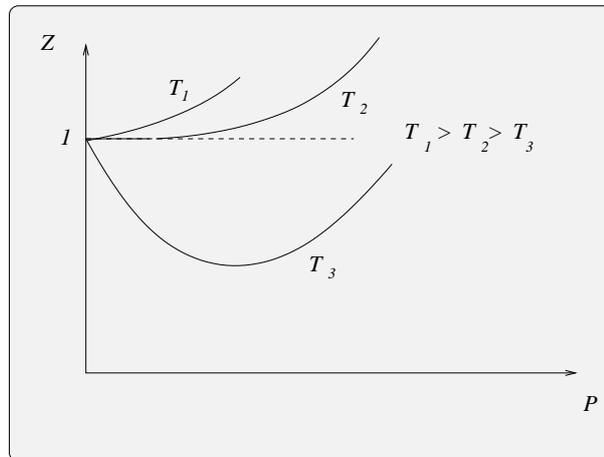
5.1 Compressibilité des gaz réels

On appelle **facteur de compressibilité** d'un gaz à la température T la grandeur :

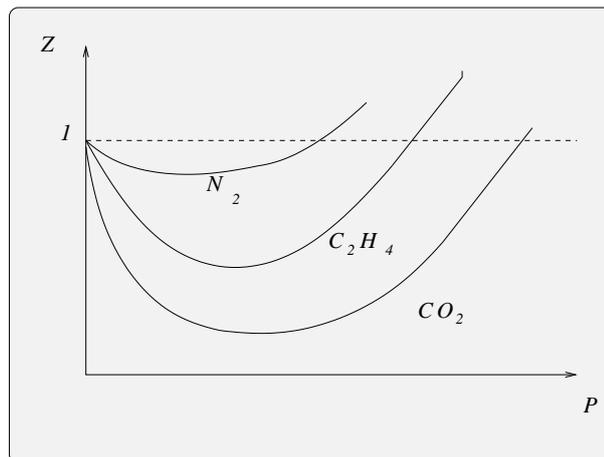
$$Z = \left(\frac{PV}{RT} \right)_{(T)}$$

Pour un gaz parfait $Z = 1$, quelle que soit la température considérée.

Représentation de la compressibilité d'un gaz pour plusieurs températures.



Représentation de la compressibilité de différents gaz : température fixe.



Conclusion

L'étude expérimentale de la compressibilité d'un gaz réel montre que :

1. Pour chaque température, il existe une courbe de compressibilité, ayant pour origine $P = 0$ et $Z = 1$;
2. Selon la température, la pente à l'origine $\left[\left(\frac{dZ}{dP} \right)_T \right]_{P=0}$ peut être positive, négative ou nulle ;
3. Lorsque la pente à l'origine est négative $\left[\left(\frac{dZ}{dP} \right)_T \right]_{P=0} < 0$ il existe un minimum de compressibilité ;
4. Les remarques précédentes s'appliquent à tous les gaz.

5.2 Equation caractéristique de gaz réels

Nous cherchons à modifier l'équation des gaz parfaits, en tenant compte des faits expérimentaux suivants :

1. *La pression d'un gaz réel est inférieure à la pression du gaz parfait correspondant* (la diffusion des molécules diminue l'énergie cinétique des molécules ..) ;

$$P = P_{G.P.} - \delta P$$

2. *Le volume occupé par un gaz réel est supérieur au volume que ce gaz occuperait s'il était parfait* (il faut ajouter au volume libre le volume occupé par les autres molécules)

$$V = V_{G.P.} + \delta V$$

En remplaçant $P_{G.P.}$ et $V_{G.P.}$ dans l'équation des gaz parfaits :

$$(P + \delta P)(V - \delta V) = RT$$

De nombreuses variantes existent pour exprimer δP et δV en fonction des variables V et T . L'expression la plus utilisée est l'expression de Van der Walls :

Pour 1 mole : $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$

Pour n mole : $\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = n RT$

b se nomme le covolume.

5.3 Équation de Van der Walls mise sous la forme $f(Y, P) = 0$

Déterminons l'équation liant la compressibilité en fonction de de la pression : remplaçons dans l'équation de Van der Walls V par $\frac{Y}{P}$:

$$(PV^2 + a)(V - b) = RTV^2$$

$$\left(\frac{Y^2}{P} + a\right) \left(\frac{Y}{P} - b\right) = \frac{RTY^2}{P^2}$$

$$(Y^2 + aP)(Y - bP) = RTY^2$$

$$Y^3 + Y^2(-bP - RT) + aPY - abP^2 = 0 \quad (5.1)$$

Valeur de $Y = PV$ en $P = 0$

Si $P = 0$ l'équation devient

$$Y^3 - Y^2 RT = 0 \quad \Rightarrow \quad Y^2(Y - RT) = 0$$

$$P = 0 \quad \Rightarrow \quad Y = PV = RT$$

En $P = 0$ la compressibilité du gaz est égale à celle d'un gaz parfait.

5.3.1 Etude de la dérivée $\left[\left(\frac{dY}{dP}\right)_T\right]_{P=0}$

Différencions l'équation (5.1)

$$Y^3 + Y^2(-bP - RT) + aPY - abP^2 = 0$$

$$3Y^2 dY + 2Y dY(-bP - RT) + Y^2(-b dP) + aP dY + aY dP - 2abP dP = 0$$

$$dY [3Y^2 + 2Y(-bP - RT) + aP] + dP [-bY^2 + aY - 2abP] = 0 \quad (5.2)$$

Si on étudie la différentielle en $P = 0$ soit $Y = RT$

$$dY [3Y^2 + 2Y(-bP - RT) + aP] + dP [-bY^2 + aY - 2abP] = 0$$

$$dY [3 R^2 T^2 + 2 RT (-RT)] + dP [-b R^2 T^2 + a RT] = 0$$

$$dY [R^2 T^2] + dP [-b R^2 T^2 + a RT] = 0$$

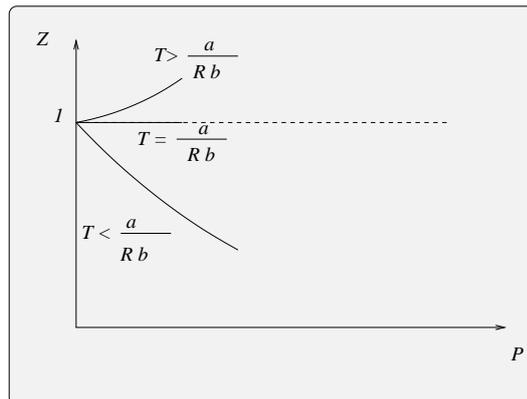
Si $P = 0$ et $Y = RT$ alors

$$dY [R^2 T^2] + dP [-b R^2 T^2 + a RT] = 0$$

$$\left[\left(\frac{dY}{dP} \right)_T \right]_{P=0} = \frac{b R^2 T^2 - a RT}{R^2 T^2} = b - \frac{a}{RT}$$

$$\left[\left(\frac{dY}{dP} \right)_T \right]_{P=0} = b - \frac{a}{RT}$$

- En $P = 0$, le produit PV est égal à RT pour un gaz de Van der Waals
- La pente de la courbe $PV = f(P)$ est nulle au point $P = 0$ si $T = \frac{a}{Rb} = T_M$
- La pente de la courbe $PV = f(P)$ est positive en $P = 0$ si $T > T_M$
- La pente de la courbe $PV = f(P)$ est négative en $P = 0$ si $T < T_M$



5.3.2 Comportement asymptotique du produit PV lorsque $P \rightarrow \infty$

Si $P \rightarrow \infty$ alors $\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \rightarrow \infty$

Donc :

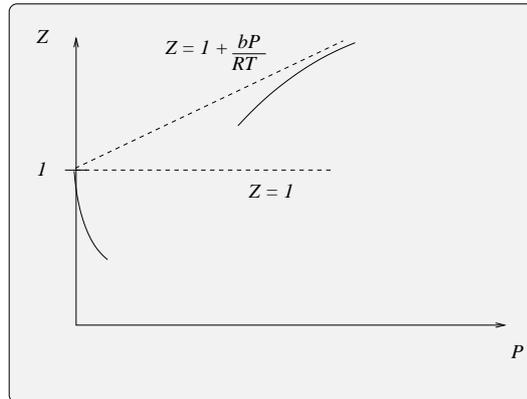
$$(V - b) = \frac{RT}{\left(P + \frac{a}{V^2}\right)} \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad V \rightarrow b$$

$$\frac{a}{V^2} \rightarrow \frac{a}{b^2} \quad \Rightarrow \quad \left(P + \frac{a}{V^2}\right) \rightarrow P$$

L'équation de Van der Walls devient :

$$P(V - b) = RT \quad \text{soit} \quad Y = RT + Pb$$

La compressibilité admet lorsque $P \rightarrow \infty$ une asymptote de pente b :



5.3.3 Existence d'un minimum de compressibilité pour une valeur de P

D'après l'équation (5.2) on a :

$$dY [3Y^2 + 2Y(-bP - RT) + aP] + dP [-bY^2 + aY - 2abP] = 0$$

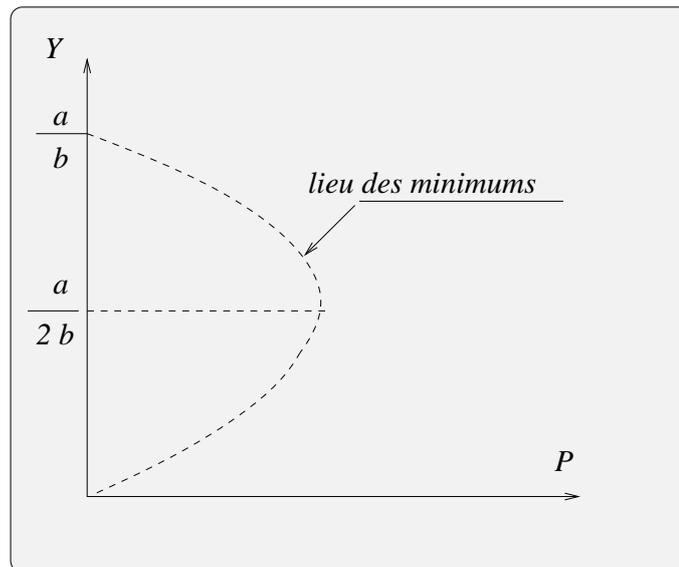
$$\frac{dY}{dP} = \frac{[bY^2 - aY + 2abP]}{[3Y^2 + 2Y(-bP - RT) + aP]}$$

$$\frac{dY}{dP} = 0 \quad \Rightarrow \quad [bY^2 - aY + 2abP] = 0$$

Existence d'un minimum de compressibilité pour une valeur de P

$$\frac{dY}{dP} = 0 \Rightarrow [bY^2 - aY + 2abP] = 0$$

C'est l'équation d'une parabole d'axe parallèle à P :



Recherchons les coordonnées du sommet de la parabole lieu des minimum de de compressibilité :

Différencions l'équation de la parabole soit :

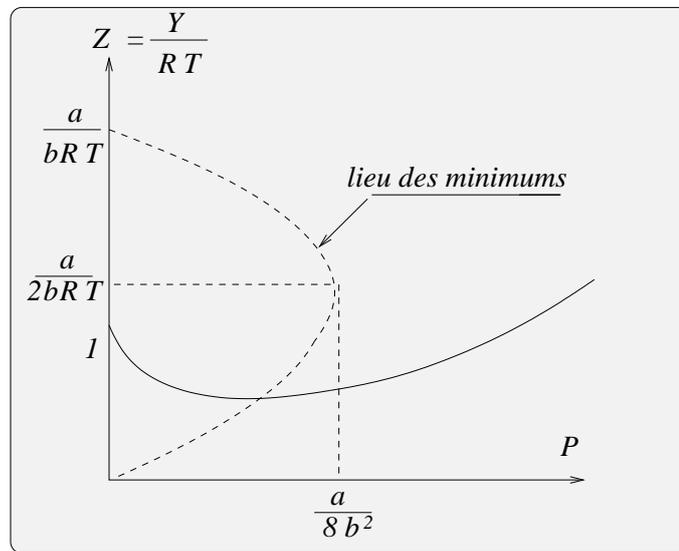
$$bY^2 - aY + 2abP = 0 \Rightarrow$$

$$2YbdY - a dY + 2abdP = 0$$

$$\frac{dY}{dP} = -\frac{2ab}{2Yb - a}$$

$$\frac{dY}{dP} = \infty \Rightarrow Y = \frac{a}{2b}$$

Coordonnées du sommet de la parabole lieu des minimum de de compressibilité :



Compressibilité d'un gaz de van der Waals

L'équation de Van der Waals permet de prendre en compte les résultats expérimentaux suivants :

1. Selon la température, la pente à l'origine $\left[\left(\frac{dY}{dP} \right)_T \right]_{P=0}$ peut être positive, négative ou nulle ;
2. Lorsque la pente à l'origine est négative $\left[\left(\frac{dY}{dP} \right)_T \right]_{P=0} < 0$ il existe un minimum de compressibilité ;