

Chapitre 6

Propriétés énergétiques de gaz parfaits

Un gaz parfait est un gaz dont les molécules n'ont aucune action mutuelle. Lorsque l'on fait croître le volume occupé par un gaz, la pression du gaz décroît tandis que les interactions entre molécules diminuent. **Un gaz réel tend vers le gaz parfait quand la pression tend vers zéro.**

6.1 Lois fondamentales des gaz parfaits

Un gaz parfait obéit aux lois suivantes :

Transf. isobare	$V = V_0 (1 + \alpha \Delta T)$ $\alpha = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273}$	Loi de Gay-Lussac
Transf. isochore	$P = P_0 (1 + \beta \Delta T)$ $\beta = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273}$	Loi de Charles
Transf. isotherme	$P V = C^{te}$	Loi de Mariotte
Énergie interne	$U = f(T) , H = g(T)$	1 ^{re} et 2 ^e loi de Joule

Ces quatre lois ne sont pas indépendantes. Un gaz parfait est un gaz qui vérifie les lois de Mariotte et de Joule.

6.2 Lois de Gay-Lussac et Charles

Vérifions que pour un gaz parfait $\alpha = \beta$

Considérons les transformations suivantes :

- $A \rightarrow C$ transformation à $P = C^{te}$ de T_0 à T_C
- $A \rightarrow B$ transformation à $V = C^{te}$ de T_0 à $T_B = T_C$

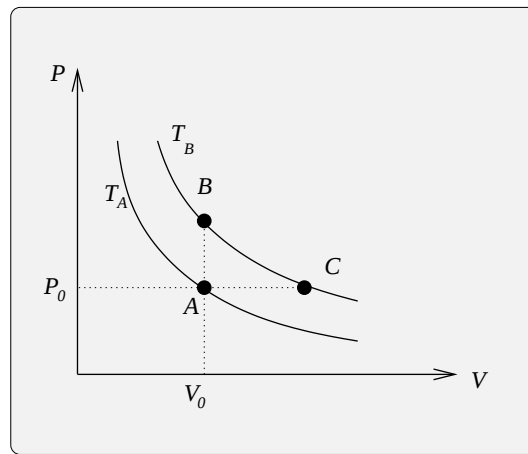


FIGURE 6.1 – Dilatation isochore et isobare des gaz parfaits

	Pression	Volume
A	P_0	V_0
B	$P_0 (1 + \alpha \Delta T)$	V_0
C	P_0	$V_0 (1 + \beta \Delta T)$

En appliquant la loi de Mariotte aux points B et C à la même température :

$$P_0 (1 + \alpha \Delta T) V_0 = P_0 V_0 (1 + \beta \Delta T)$$

soit :

$$\alpha = \beta \quad (6.1)$$

On démontre que :

$$\alpha_0 = \beta_0 = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273} = 0,00366 \quad (6.2)$$

6.3 Équation des gaz parfaits

Considérons deux points A et B définis par :

	Pression	Volume
A	P_0	V_0
B	$P_0 (1 + \alpha \Delta T)$	V_0

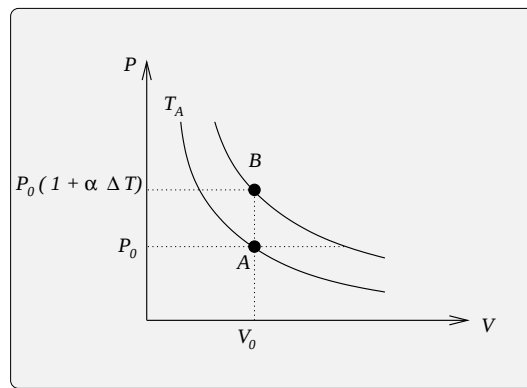


FIGURE 6.2 – relation entre α et β

Loi des gaz parfaits : énoncé

Le produit $P_B V_B$ est égal à :

$$P_B V_B = P_0 (1 + \alpha \Delta T) V_0$$

Avec $\alpha = \frac{1}{T_0}$ soit $1 + \alpha \Delta T = \frac{T_B}{T_0}$

Soit :

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_B V_B}{T_B} = C^{te} \quad (6.3)$$

La loi des gaz parfaits s'écrit sous la forme :

$$P V = C^{te} T$$

La constante C est proportionnelle à la masse du fluide :

Pour la masse unité :	$P V = r T$
Pour une mole :	$P V = R T$
Pour n moles :	$P V = n R T$

Remarque :

D'après la loi d'Avogadro, les masses molaires de tous les gaz occupent dans les mêmes conditions de température et de pression le même volume. Donc R a la même valeur universelle pour une mole de gaz parfait.

$$R = 8,314848 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (6.4)$$

6.4 Volume molaire normal d'un gaz parfait

Le volume molaire normal d'un gaz est le volume d'une mole à 0°C sous la pression atmosphérique normale.

$$\begin{aligned} V_0 &= \frac{RT_0}{P_0} = \frac{(8,314848) (273,15)}{101\,325} \\ &= 22,415 \text{ l} \end{aligned} \quad (6.5)$$

Expérimentalement on trouve :

gaz	He	N_2	H_2	O_2	CO_2
Vol. mol.(l)	22,426	22,428	22,404	22,393	22,228

6.5 Densité d'un gaz par rapport à un autre

La densité d'un volume de gaz A par rapport au même volume de gaz B dans les mêmes conditions de pression et de température est le quotient de la masse volumique du gaz A par la masse volumique du gaz B .

$$d = \frac{\rho_A}{\rho_B}$$

Remarque :

Les densités s'expriment en général par rapport à l'air.

La masse volumique de l'air dans les conditions normales est :

$$a_0 = 1,293 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

La masse molaire de l'air :

$$M = (22,415) (1,293) \approx 29g$$

6.6 Expérience caractérisant les gaz parfaits

On considère deux récipients adiabatiques A et B pouvant communiquer par l'ouverture d'un robinet T . Le récipient A est rempli avec un gaz comprimé, le récipient B est vide.

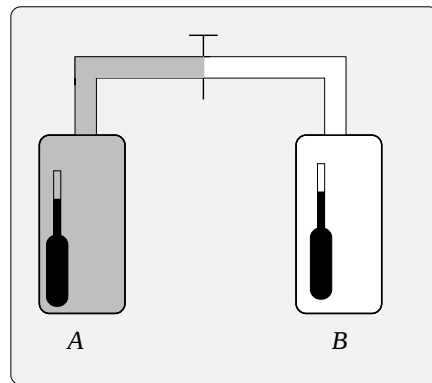


FIGURE 6.3 – Expérience de Joule - Gay-Lussac (1845)

On ouvre le robinet de communication. Le gaz se détend sans travail extérieur et occupe tout le volume. On constate que la température du calorimètre ne varie pas.

Il n'y a ni travail échangé (pas de déplacement de parois), ni échange de chaleur : **l'énergie interne du gaz ne varie pas** $\Delta U = 0$.

Or dans cette expérience P et V varient. Donc U ne dépend ni de P ni de V .

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend donc que de la température :

$$\Delta U = f(T)$$

Remarque :

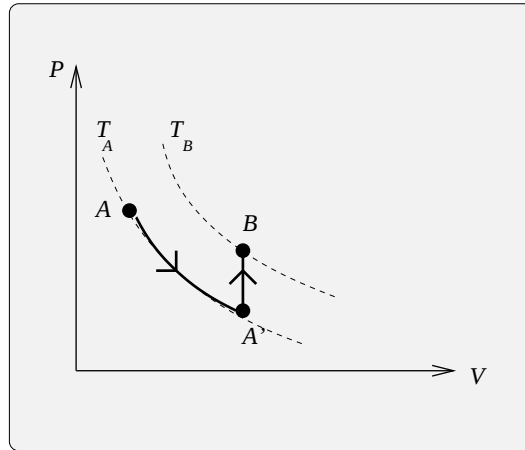
Si l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température, l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température :

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + \Delta(PV) \\ &= \underbrace{\Delta U + nR\Delta T}_{g(T)} \\ &= g(T) \end{aligned} \tag{6.6}$$

$$\Delta H = g(T)$$

6.7 Expression de la variation d'énergie interne pour une transformation quelconque

Considérons deux points quelconques A et B dans le diagramme de Clapeyron. L'énergie interne ne dépendant pas du chemin suivi, nous pouvons décomposer le chemin AB selon une transformation isotherme AA' suivie d'une transformation isochore $A'B$.



Calcul de variation d'énergie interne

$$\begin{aligned}\Delta U_{AB} &= \Delta U_{AA'} + \Delta U_{A'B} \\ &= 0 + \overbrace{\delta W_{A'B} + \delta Q_{A'B}} \\ &= 0 + 0 + n C_V (T_B - T_A)\end{aligned}$$

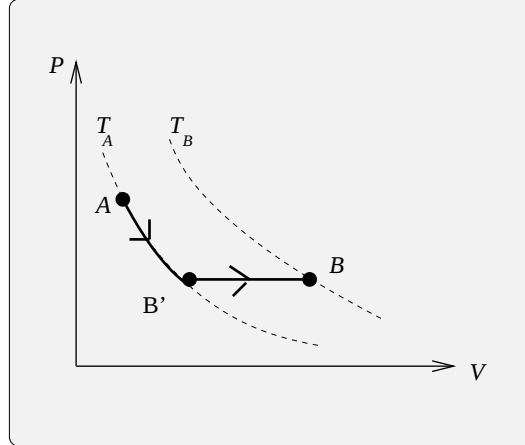
$$\Delta U_{AB} = n C_V (T_B - T_A)$$

6.8 Expression de la variation d'enthalpie pour une transformation quelconque

Considérons deux points quelconques A et B dans le diagramme de Clapeyron. L'enthalpie ne dépendant pas du chemin suivi, nous décomposons le

CHAPITRE 6. PROPRIÉTÉS ÉNERGÉTIQUES DE GAZ PARFAITS

chemin AB selon une transformation isothermique AB' suivie d'une transformation isobare $B'B$.



$$\begin{aligned}\Delta H_{AB} &= \Delta H_{AB'} + \Delta H_{B'B} \\ &= 0 + \delta Q_{B'B} \\ &= 0 + n C_P (T_B - T_A)\end{aligned}$$

$$\Delta H_{AB} = n C_P (T_B - T_A)$$

Remarque :

Les expressions de ΔU et ΔH sont **valables pour des transformations quelconques** :

$$\Delta U_{AB} = n C_V (T_B - T_A) \quad , \quad \Delta H_{AB} = n C_P (T_B - T_A)$$

Par contre :

$\Delta Q_V = n C_V (T_B - T_A)$ n'est exact que pour une transformation isochore.

$\Delta Q_P = n C_P (T_B - T_A)$ n'est exact que pour une transformation isobare.

6.9 Relation de Robert Mayer

Différencions l'expression de l'enthalpie $H = U + PV$ soit pour une mole :

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(PV) \\ n C_P dT &= n C_V dT + d(n R T) \\ &= n C_V dT + n R dT \end{aligned} \quad (6.7)$$

soit en simplifiant par dT :

$$C_P = C_V + R$$

On notera alors la formule de Mayer de la façon suivante :

$$R = C_P - C_V$$

Remarque :

Notations pour la formule de Mayer :
pour la masse unité :

$$r = c_P - c_V \quad \text{unités : } J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$$

pour la masse molaire :

$$R = C_P - C_V \quad \text{unités : } J \cdot mole^{-1} \cdot K^{-1}$$

6.10 Bilan des grandeurs énergétiques pour les différentes transformations

1. **Transformation isochore.** $V = C^{te}$, P et T varient

$$\Delta W = \int -P dV = 0$$

$$\delta Q_V = n C_V dT$$

CHAPITRE 6. PROPRIÉTÉS ÉNERGÉTIQUES DE GAZ PARFAITS

2. Transformation isobare. $P = C^{te}$, V et T varient

$$\Delta W_{isob.} = \int_1^2 -P dV = -P_1 \int_1^2 dV$$

$$\Delta W_{isob.} = -P_1 (V_2 - V_1)$$

$$\delta Q_P = n C_P dT$$

3. Transformation isotherme. $T = C^{te}$, P et V varient

$$\begin{aligned} \Delta W_{isoth.} &= \int_1^2 -P dV = \int_1^2 -\frac{n R T}{V} dV \\ &= -n R T_1 \int_1^2 \frac{dV}{V} \end{aligned} \quad (6.8)$$

$$\Delta W_{isoth.} = -n R T_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Transformation isotherme. $T = C^{te}$, P et V varient

Le gaz parfait est maintenu au cours de la transformation à température constante :

$$\Delta U = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta W + \Delta Q = 0 \quad \Delta Q = -\Delta W$$

$$\Delta Q_{isoth.} = n R T_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

4. Transformation adiabatique P , V et T varient

Les trois variables d'état varient simultanément, il est donc nécessaire d'établir une nouvelle relation entre les variables :

CHAPITRE 6. PROPRIÉTÉS ÉNERGÉTIQUES DE GAZ PARFAITS

le premier principe s'écrit :

$$\begin{aligned} dU &= n C_V dT = \delta Q + \delta W = -P dV \\ &= -\frac{n R T dV}{V} \end{aligned}$$

soit :
$$\frac{C_V}{R} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0$$

Expression de l'équation différentielle :

Calcul du rapport $\frac{C_V}{R}$:

$$R = C_P - C_V \Rightarrow \frac{R}{C_V} = \gamma - 1$$

soit :

$$\frac{C_V}{R} = \frac{1}{\gamma - 1}$$

L'équation différentielle devient :

$$\frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0$$

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

Intégration de l'équation différentielle :

$$\begin{aligned} \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} &= 0 \\ \Rightarrow \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + (\gamma - 1) \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) &= 0 \\ \Rightarrow T V^{\gamma-1} &= C^{te} \end{aligned} \tag{6.9}$$

$$T V^{\gamma-1} = C^{te}$$

Expression de la loi liant les variables d'une transformation adiabatique en fonction du couple de variables :

A partir de la loi des gaz parfaits :

$$T = \frac{P V}{n R} \text{ soit : } \left(\frac{P V}{n R} \right) V^{\gamma-1} = C^{te}$$

$$\Rightarrow P V^{\gamma} = C^{te}$$

$$V = \frac{n R T}{P} \text{ soit } T \left(\frac{n R T}{P} \right)^{\gamma-1} = C^{te}$$

$$\Rightarrow T^{\gamma} P^{1-\gamma} = C^{te}$$

Pour une transformation adiabatique :

$$(P, V) \quad P V^{\gamma} = C^{te}$$

$$(T, V) \quad T V^{\gamma-1} = C^{te}$$

$$(P, T) \quad T^{\gamma} P^{1-\gamma} = C^{te}$$

6.11 Travail échangé au cours d'une transformation adiabatique

$$\Delta W_{adiab.} = \int_1^2 -P dV \text{ avec } P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma} = P V^{\gamma}$$

$$\begin{aligned} \Delta W_{adiab.} &= - \int_1^2 \frac{P_1 V_1^{\gamma}}{V^{\gamma}} dV \\ &= -P_1 V_1^{\gamma} \int_1^2 \frac{dV}{V^{\gamma}} \\ &= -P_1 V_1^{\gamma} \left[\frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]_{V_1}^{V_2} \end{aligned}$$

$$\Delta W_{adiab.} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} \quad (6.10)$$

Remarque :

L'expression du travail pour une transformation adiabatique peut également s'écrire :

$$\begin{aligned}\Delta W_{adiab.} &= \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} \\ &= \frac{n R T_2 - n R T_1}{\gamma - 1}\end{aligned}$$

6.12 Transformations polytropiques

Les transformations polytropiques constituent une bonne approximation des transformations réelles qui souvent ne sont ni adiabatiques ni isothermes mais intermédiaires entre ces deux types de transformations. Ces transformations sont caractérisées par :

$$P V^k = C^{te} \quad \text{avec} \quad 1 < k < \gamma$$

Par analogie avec les lois de la transformation adiabatique, on peut écrire :

$$P V^k = C^{te} \quad , \quad T V^{k-1} = C^{te} \quad , \quad T^k P^{1-k} = C^{te}$$

6.13 Calcul de la quantité de chaleur échangée dans le cas d'une transformation polytropique

$$\Delta Q_{poly.} = \Delta U - \Delta W_{poly.}$$

- Expression de ΔU

$$\begin{aligned}\Delta U &= n C_V (T_2 - T_1) \\ &= n C_V \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{n R} \\ &= \frac{1}{\gamma - 1} (P_2 V_2 - P_1 V_1)\end{aligned} \tag{6.11}$$

- Expression de $\Delta W_{poly.}$

$$\Delta W_{poly.} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{k - 1} \quad (6.12)$$

$$\begin{aligned} \Delta Q_{poly.} &= \Delta U - \Delta W_{poly.} \\ &= \frac{(P_2 V_2 - P_1 V_1)}{\gamma - 1} - \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{k - 1} \\ &= (P_2 V_2 - P_1 V_1) \left(\frac{1}{\gamma - 1} - \frac{1}{k - 1} \right) \\ &= (P_2 V_2 - P_1 V_1) \left(\frac{k - \gamma}{(\gamma - 1)(k - 1)} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta Q_{poly.} &= (P_2 V_2 - P_1 V_1) \left(\frac{k - \gamma}{(\gamma - 1)(k - 1)} \right) \\ &= n R (T_2 - T_1) \left(\frac{k - \gamma}{(\gamma - 1)(k - 1)} \right) \end{aligned}$$

6.14 Mélange de gaz parfaits

Définition : Diffusion

La théorie cinétique des gaz montre que les gaz, qui ne réagissent pas entre eux, se mélangent au bout d'un certain temps. La composition du gaz est la même, en tous les points du volume, au bout d'un temps suffisant.

Nous supposons que le mélange de gaz se comporte comme un gaz parfait :

$$P V = n R T$$

- n : nombre total de moles du mélange
P : pression totale du mélange
T : température du mélange

Définition : pression partielle

C'est la pression qu'aurait un gaz constituant le mélange s'il occupait seul le volume du mélange. Pour chaque gaz appartenant au mélange, on a :

$$p_1 V = n_1 R T \quad , \quad p_2 V = n_2 R T \quad , \quad \dots$$

Faisons la somme membre à membre de toutes ces équations, on obtient :

$$\sum_{i=1}^{i=n} p_i V = \sum_{i=1}^{i=n} n_i R T$$

soit :

$$P = \sum_{i=1}^{i=n} p_i$$

Loi de Dalton : La pression totale P d'un mélange gazeux est égale à la somme des pressions partielles $p_1, p_2, \dots$ de chacun des constituants.

6.15 Equation d'état d'un mélange de gaz parfaits

Considérons n gaz parfaits distincts occupant des volumes distincts. Les états de ces gaz sont caractérisés par :

$$\text{Etat initial des gaz : } \begin{cases} P_1, V_1, T_1 \\ P_2, V_2, T_2 \\ \dots \\ P_n, V_n, T_n \end{cases}$$

Mélangions ces gaz dans un récipient de volume V maintenu à la température T . Appelons P la pression finale. Cherchons une relation entre ces grandeurs.

Soient $p_1, p_2, \dots$ les pressions partielles des gaz dans le volume V à la température T . On peut écrire :

Etat initial

Etat final

$$P_1, V_1, T_1 \quad p_1, V, T \quad \Rightarrow \quad \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{p_1 V}{T}$$

$$P_2, V_2, T_2 \quad p_2, V, T \quad \Rightarrow \quad \frac{P_2 V_2}{T_2} = \frac{p_2 V}{T}$$

CHAPITRE 6. PROPRIÉTÉS ÉNERGÉTIQUES DE GAZ PARFAITS

...

...

$$P_n, V_n, T_n \qquad p_n, V, T \qquad \Rightarrow \qquad \frac{P_n V_n}{T_n} = \frac{p_n V}{T}$$

La pression totale du mélange est :

$$\begin{aligned} P &= p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n \\ &= \left(\frac{P_1 V_1}{T_1} + \frac{P_2 V_2}{T_2} + \dots + \frac{P_N V_n}{T_n} \right) \left(\frac{T}{V} \right) \end{aligned}$$

soit :

$$\frac{PV}{T} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{P_i V_i}{T_i}$$