

Energie interne et enthalpie d'un gaz parfait

I Rappel

Un gaz parfait est un gaz, qui à l'équilibre thermodynamique, obéit à la loi :

$$P V = n R T$$

Avec :

P = pression du gaz

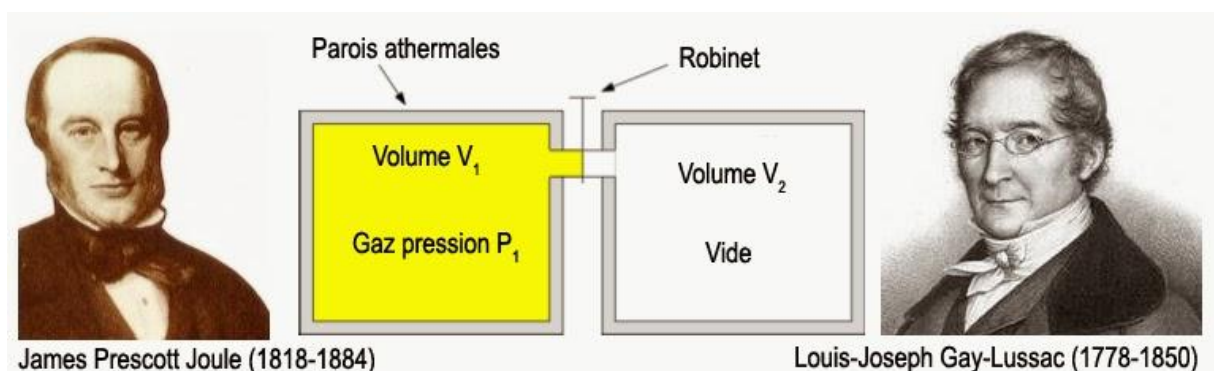
V = volume du gaz

R = constante des gaz parfait $\approx 8,314 \text{ JK}^{-1}$

T = Température absolue en Kelvin

n = nombre de moles de gaz

II Détente de Joule-Gay-Lussac



Des expériences faites par Joule et Gay-Lussac ont montré qu'un gaz se détendant depuis un volume V_1 jusqu'à un volume $V_1 + V_2$, sans possibilité d'échange de chaleur avec l'extérieur

(transformation qualifiée d'adiabatique), conservait, à l'équilibre final, la même température T_1 qu'à l'équilibre initial.

Notons alors U_1 et U_2 les énergies internes du gaz, respectivement dans l'état initial et dans l'état final. Comme le gaz n'échange ni travail, ni chaleur avec l'extérieur, nous avons :

$$U_1 = U_2$$

Autrement dit, une variation de volume, sans variation d'énergie interne ne modifie pas la température d'un gaz parfait. Or, à nombre de moles de gaz fixé, l'état macroscopique d'un gaz est décrit par deux variables indépendantes, par exemple température et volume. On peut donc écrire :

$$U = f(T, V)$$

L'expérience se traduit par :

$$f(T_1, V_1) = f(T_1, V_1 + V_2)$$

Cela suggère que f ne dépend que de T et conduit à la proposition :

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température.

III Capacité calorifique isochore

Considérons un gaz parfait enfermé dans une enceinte calorifugée (n'échangeant pas de chaleur avec l'extérieur) de volume invariable, et augmentons l'énergie interne de ce gaz par apport d'un travail W de telle sorte à faire monter sa température de ΔT Kelvin à partir d'une température absolue T .

Nous sommes alors en présence d'une **transformation isochore** (à volume constant) qui fait passer le gaz d'un état d'énergie interne U à l'état $U + \Delta U$. Or aucune chaleur n'étant échangée avec l'extérieur, mais seulement un travail mesurable, nous avons :

$$W = \Delta U$$

Nous pouvons alors mesurer la **capacité calorifique moyenne isochore** de ce gaz entre les deux températures considérées par :

$$c_V = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

On constate alors pour les gaz parfaits que cette valeur ne dépend ni de l'écart de température ΔT ni de la température initiale T , mais seulement de la nature polyatomique du gaz (monoatomique, diatomique, etc) et on peut écrire :

$$\Delta U = c_V \Delta T$$

On en déduit :

$$U = c_V (T - T_0) + U_0$$

U_0 étant l'énergie interne du gaz parfait à une température T_0 prise comme référence.

IV Capacité calorifique isobare- l'enthalpie

Considérons un gaz parfait enfermé dans une enceinte calorifugée, dans laquelle un piston mobile permet au gaz de se maintenir à la pression extérieure qui est supposée constante. Comme dans la situation précédente, augmentons l'énergie interne de ce gaz par apport d'un travail W , de telle sorte à faire monter sa température de ΔT Kelvin à partir d'une température absolue T .

Nous sommes alors en présence d'une **transformation isobare** (à pression constante) qui fait passer le gaz d'un état d'énergie interne U à l'état $U + \Delta U$. Or, aucune chaleur n'étant échangée avec l'extérieur, mais seulement un travail mesurable, celui que nous avons fourni au gaz, et le travail des forces de pression extérieures via le piston, nous avons :

$$W - P \Delta V = \Delta U$$

$$W = \Delta U + P \Delta V$$

$$W = \Delta (U + P V)$$

Nous pouvons alors mesurer la capacité calorifique moyenne isobare de ce gaz entre les deux températures considérées par :

$$c_p = \frac{\Delta(U + P V)}{\Delta T}$$

On constate alors, pour les gaz parfaits, que cette valeur ne dépend ni de l'écart de température ΔT ni de la température initiale T , mais seulement de la nature polyatomique du gaz (monoatomique, diatomique, etc), et on peut écrire :

$$\Delta(U + P V) = c_p \Delta T$$

On introduit alors tout naturellement une nouvelle fonction d'état, l'**enthalpie** :

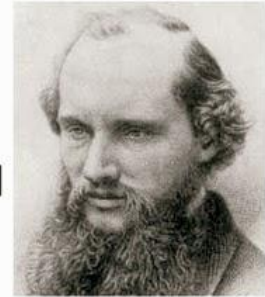
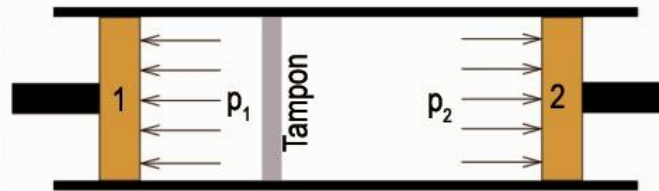
$$H = U + P V$$

$$H = c_p (T - T_0) + H_0$$

V Détente de Joule Thomson



James Prescott Joule (1818-1889)



William Thomson, Lord Kelvin (1827-1907)

Afin de vérifier que l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de sa température absolue, Joule et Thomson ont réalisé une expérience par laquelle un gaz, auquel est appliqué une pression P_1 en amont d'un tampon, se détend en passant à travers ce dernier pour passer à une pression P_2 en aval du tampon.

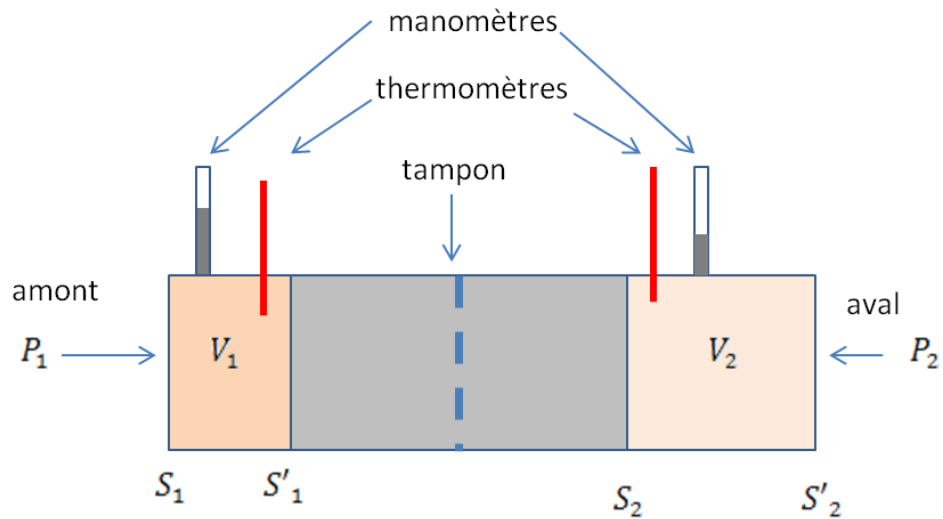
Joule et Thomson ont alors constaté que le gaz conservait la même température en aval qu'en amont.

Nous allons alors montrer que l'enthalpie du gaz en amont est la même qu'en aval, ce qui fera qualifier une telle transformation de **détente isenthalpique**.

Considérons pour cela un système formé par une quantité de gaz située entre deux sections S_1 et S'_1 en amont. Ce système se retrouve après passage du tampon entre deux sections S_2 et S'_2 en aval.

Notons :

- U_1 = énergie interne du système en amont
- $H_1 = U_1 + P_1 V_1$ enthalpie du système en amont
- U_2 = énergie interne du système en aval
- $H_2 = U_2 + P_2 V_2$ enthalpie du système en aval
- U = énergie interne du système formé par le gaz situé entre les sections S'_1 et S_2



Appliquons alors le premier principe au système formé par le gaz initialement situé entre les sections S_1 et S_2 et évoluant jusqu'à se trouver entre les sections S'_1 et S'_2 .

On peut raisonnablement considérer qu'au cours de la transformation, ce système n'échange pas de chaleur avec l'extérieur (transformation trop rapide vis-à-vis des parois et du tampon, même si en toute rigueur ce dernier devrait chauffer un peu), ni de travail (le tampon ne subit aucun déplacement).

Les seuls travaux échangés proviennent des forces de pression en amont et en aval, appliquées par le milieu extérieur. La variation d'énergie interne du système est ainsi :

$$\Delta U = -P_1 V_1 + P_2 V_2$$

Or, l'énergie interne étant une grandeur additive et le gaz dans un régime permanent d'écoulement :

$$\Delta U = (U_2 + U) - (U_1 + U) = U_2 - U_1$$

Ainsi :

$$U_2 - U_1 = -P_1 V_1 + P_2 V_2$$

Soit :

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$$

D'où :

$$H_2 = H_1$$

La transformation est donc bien isenthalpique.

Cela montre que l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de sa température.

VI Relations de Mayer pour les gaz parfaits

Considérons une transformation faisant passer un gaz parfait d'un état de température T et de volume V à un état de température $T + dT$ et de volume $V + dV$. La variation d'enthalpie s'écrit :

$$dH = d(U + PV) = d(c_V T + n R T) = d((c_V + n R)T) = (c_V + n R) dT$$

Or nous avons également :

$$dH = c_P dT$$

On en déduit :

$$c_P = c_V + n R$$

On pose alors :

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V}$$

On a alors :

$$\gamma c_V = c_V + n R$$

Soit :

$$c_V = \frac{n R}{\gamma - 1}$$

D'où on déduit :

$$c_p = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1}$$

On introduit également les **capacités calorifiques molaires isochore et isobares** :

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

$$C_P = \frac{c_P}{n} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

Des expériences (Méthode de Clément et Desormes) conduisent à mesurer la valeur de γ . Il en ressort :

- Pour les gaz monoatomiques :

$$\gamma = \frac{5}{3}$$

- Pour les gaz diatomiques :

$$\gamma = \frac{7}{5}$$