

## Equation d'état des gaz obéissant aux lois de Joule

On dit qu'un gaz vérifie la première loi de Joule si lors d'une détente de Joule-Gay Lussac, sa température ne varie pas et on dit qu'il vérifie la seconde loi de Joule si lors d'une détente de Joule-Thomson, sa température ne varie pas.

### Première partie : Caractérisation des lois de Joule

- a) Faire un schéma et rappeler les caractéristiques d'une détente de Joule-Gay Lussac. Préciser notamment quelle autre grandeur que la température ne varie pas au cours d'une telle détente
- b) Faire un schéma et rappeler les caractéristiques d'une détente de Joule Thomson. Préciser notamment quelle autre grandeur que la température ne varie pas au cours d'une telle détente.
- c) Montrer que si pour toute détente de Joule-Gay Lussac, la température d'un gaz ne varie pas, alors son énergie interne  $U$  est fonction seulement de la température absolue  $T$ . On pourra raisonner à partir d'une détente associée à une variation infinitésimale de volume  $dV$  et raisonner sur la variation d'énergie interne  $dU$  évaluée, d'une part, sous forme différentielle d'une fonction des paramètres indépendants  $(T, V)$  et d'autre part, par le premier principe
- d) Montrer que si pour toute détente de Joule-Thomson, la température d'un gaz ne varie pas, alors son enthalpie  $H$  est fonction seulement de la température absolue  $T$ . On pourra raisonner à partir d'une détente associée à une variation infinitésimale de volume  $dP$  et raisonner sur la variation d'enthalpie  $dH$  évaluée, d'une part, sous forme différentielle d'une fonction des paramètres indépendants  $(T, P)$  et d'autre part, par le premier principe

### Deuxième partie : Equation d'état des gaz suivant les deux lois de Joule

On considère ici un gaz obéissant à la première et à la seconde loi de Joule, donc, tel que son énergie interne et son enthalpie ne dépendent que de la température absolue  $T$ . On se propose d'en déterminer la forme de l'équation d'état, reliant les paramètres pression, volume, température, nombre de moles notés respectivement  $P, V, T, n$ . On part pour cela de l'analyse, pour une mole de gaz, d'une transformation infinitésimale quasi-statique amenant le système aux paramètres  $P + dP, V + dV, T + dT$ , et pour laquelle l'échange de travail  $\delta W$  se limite à l'action des forces de pression exercées par le milieu extérieur au gaz, l'échange de chaleur étant  $\delta Q$

- a) Exprimer  $\delta W$  à l'aide de  $P$  et  $dV$
- b) Traduire par le premier principe la relation entre la variation d'énergie interne  $dU$ ,  $\delta W$  et  $\delta Q$
- c) En déduire une expression différentielle de  $\delta Q$  en fonction de  $dT$ ,  $dV$  et  $C_v = dU/dT$
- d)  $\delta Q$  est elle une forme différentielle exacte ?
- e) Donner l'expression de la différentielle de l'entropie  $dS$  en fonction de  $\delta Q$  et de  $T$  puis en fonction de  $P, T, dT, dV$  et  $C_v$
- f) Ecrire la condition de Schwarz pour que  $dS$  soit une différentielle exacte.
- g) Intégrer les relations obtenues et en déduire, en utilisant le fait que l'enthalpie et l'énergie interne sont des fonctions de  $T$ , que l'équation d'état suivie par une mole de gaz a la forme :

$$P V = C T$$

où  $C$  est une constante positive.

En déduire enfin la forme de l'équation d'état pour  $n$  mole de gaz.

h) Donner le nom d'une classe de gaz ayant une équation d'état du type précédent.

### Troisième partie : Réciproque

Soit un gaz ayant une équation d'état du type (pour une mole) :

$$P V = C T$$

- 1) Montrer que l'échange de chaleur élémentaire au cours d'une transformation quasi-statique où le gaz n'échange du travail que via les forces pressantes exercées par le milieu extérieur peut se mettre sous la forme (On pourra relier  $\delta Q$  à  $dU$  et  $\delta W$ )

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

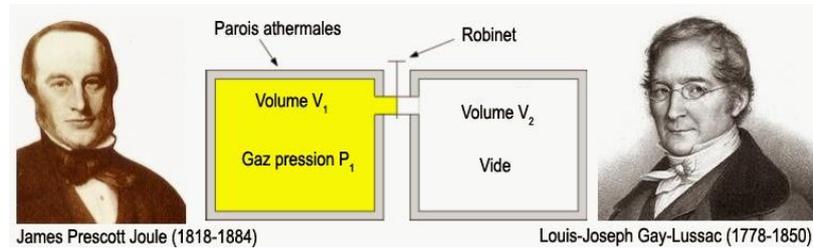
où  $C_v$  et  $l$  dépendent a priori du couple de variables indépendantes  $(T, V)$ . On exprimera  $C_v$  à partir de  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  et  $l$  à partir de  $P$  et de  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$

- 2) En déduire l'expression différentielle de l'énergie interne  $dU$  en fonction de  $C_v, l, P, dT, dV$  puis celle de l'entropie  $dS$  en fonction de  $C_v, l, T, dT, dV$
- 3) Ecrire les relations de Schwarz traduisant que  $dU$  et  $dS$  sont des différentielles exactes et en déduire  $l$  en fonction de  $T$  et de  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$
- 4) Calculer  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$  pour le gaz considéré puis  $l$  et en déduire, en considérant sa différentielle, que l'énergie interne ne dépend que de la température donc que le gaz obéit à la première loi de Joule
- 5) En déduire que l'enthalpie  $H$  ne dépend que de la température donc que le gaz obéit à la seconde loi de Joule.

Correction :

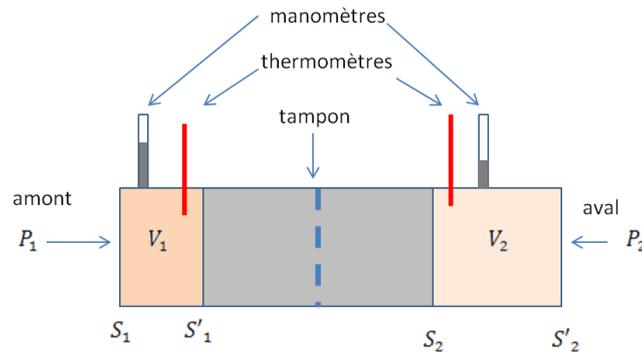
Première partie

a) Schéma d'une détente de Joule-Gay Lussac



Au cours d'une telle détente, l'énergie interne ne varie pas car il n'y a ni échange de travail, ni échange de chaleur.

b) Schéma d'une détente de Joule-Thomson



Au cours d'une telle détente, l'enthalpie ne varie pas car il n'y a ni échange de travail autre que celui des forces pressantes du milieu extérieur, ni échange de chaleur.

c) Pour une détente infinitésimale de Joule-Gay Lussac, on peut écrire pour  $U = f(T, V)$  :

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV$$

Or on a également :

$$dU = 0$$

Et comme la détente ne modifie pas la température du gaz :

$$dT = 0$$

Ainsi :

$$\frac{\partial U}{\partial V} dV = 0$$

avec :

$$dV \neq 0$$

On en déduit :

$$\frac{\partial U}{\partial V} = 0$$

Donc par intégration :

$$U = g(T)$$

a) Reprenons la démarche précédente mais avec  $H = f(T, P)$ . Pour une détente infinitésimale de Joule-Thomson, on peut écrire :

$$dH = \frac{\partial H}{\partial T} dT + \frac{\partial H}{\partial P} dP$$

Or on a également :

$$dH = 0$$

Et comme la détente ne modifie pas la température du gaz :

$$dT = 0$$

Ainsi :

$$\frac{\partial H}{\partial P} dP = 0$$

avec :

$$dP \neq 0$$

On en déduit :

$$\frac{\partial H}{\partial P} = 0$$

Donc par intégration :

$$H = k(T)$$

### Deuxième partie

a) On a :

$$\delta W = -P dV$$

b) On a :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

c) On en déduit :

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

$$\delta Q = C_v dT + P dV$$

- d)  $\delta Q$  n'est pas une différentielle exacte  
 e) On a, puisque la transformation est quasi-statique :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} C_v dT + \frac{P}{T} dV$$

- f) La condition de Schwarz s'écrit pour  $dS$  :

$$\frac{\partial \left( \frac{1}{T} C_v \right)}{\partial V} = \frac{\partial \left( \frac{P}{T} \right)}{\partial T}$$

Soit :

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

- g) Par intégration, il vient :

$$\frac{P}{T} = g(V)$$

Or L'enthalpie s'écrit:

$$H = U + P V$$

Donc :

$$P V = H - U$$

Comme  $H$  et  $U$  sont des fonctions de  $T$ , on en déduit que :  $P V$  est une fonction de  $T$ . Or :

$$P V = T g(V) V$$

Il en résulte que  $g(V) V$  est une constante  $C$ , d'où la forme de l'équation d'état pour une mole de gaz :

$$P V = C T$$

Pour  $n$  mole de gaz on aura, en notant  $V_m$  le volume occupé par une mole dans les mêmes conditions de température et de pression :

$$P V = P n V_m = n P V_m = n C T$$

- h) Une classe de gaz ayant une équation d'état de la forme précédente est celle des gaz parfaits pour lesquels la constante  $C$  est égale à  $R \approx 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Troisième partie :

- 1) On a :

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

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

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

Soit :

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

En posant :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$l = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P$$

2) On déduit :

$$dU = \delta Q + \delta W = C_v dT + l dV - P dV = C_v dT + (l - P) dV$$

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

3) Ecrivons l'égalité des dérivées croisées pour les deux différentielles :

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

$$\begin{cases} \frac{\partial C_v}{\partial V} = \frac{\partial l}{\partial T} - \frac{\partial P}{\partial T} \\ \frac{1}{T} \frac{\partial(C_v)}{\partial V} = \frac{1}{T} \frac{\partial l}{\partial T} - \frac{l}{T^2} \end{cases}$$

On déduit :

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial l}{\partial T} - \frac{\partial P}{\partial T}\right) = \frac{1}{T} \frac{\partial l}{\partial T} - \frac{l}{T^2}$$

Soit finalement :

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

4) Pour le gaz considéré, on a :

$$P V = n C T$$

Soit :

$$P = \frac{n C T}{V}$$

Donc :

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

D'où :

$$l = P$$

Il en découle :

$$\frac{\partial C_v}{\partial V} = \frac{\partial(l - P)}{\partial T} = 0$$

Donc  $C_v$  ne dépend que de  $T$

Puis :

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

Donc  $U$  ne dépend que de  $T$ . Le gaz obéit donc à la première loi de Joule.

5) On a :

$$H = U + P V = U + n C T$$

$$dH = dU + n C dT = (C_v + n C) dT = C_p dT$$

En posant :

$$C_p = C_v + n C$$

$C_p$  ne dépendant que de  $T$ , il en est de même pour  $H$ . Et donc, le gaz obéit à la seconde loi de Joule.