

Licence Science de la Mer et de l'Environnement

Physique Générale

Chapitre 12 :Energie interne des gaz parfaits

1 – Loi de Joule

L'équation d'état relie les trois grandeurs : pression, volume et température. Donc deux variables sont nécessaires et suffisantes pour déterminer l'énergie interne d'un gaz parfait. Cependant, l'expérience de Joule montre que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

Expérience de Joule

On place dans un calorimètre deux réservoirs reliés par un robinet. Au départ, on remplit le premier réservoir de gaz à une pression p . Le deuxième réservoir est sous vide, et le robinet est fermé. Quand on ouvre le robinet, le gaz se détend dans le deuxième réservoir. On constate que la température du calorimètre n'a pas variée. Le système n'a échangé ni travail, ni chaleur avec le milieu extérieur, l'énergie interne ne change pas.

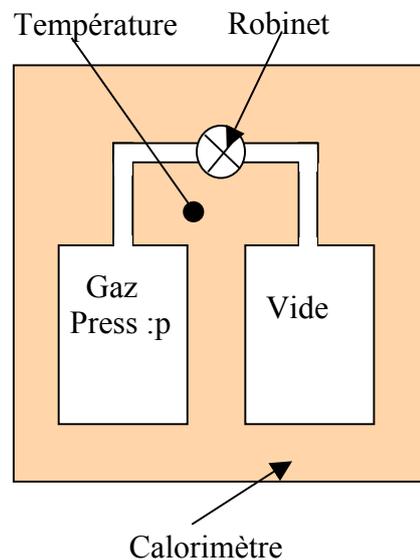
Les expériences de Joule ne sont pas assez précises pour déceler des faibles variations de température. A basse pression, on écrit :

$$U = U_T + B_T p$$

La valeur de B_T dépend du gaz et de la température. U_T est la limite de U quand $p \rightarrow 0$.

La loi de Joule est donc une loi limite quand $p \rightarrow 0$, c'est une loi valable pour les gaz parfaits.

« L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température »



2 – Chaleur massique et chaleur molaire des gaz parfaits

On peut passer de la température T à la température T pour une quantité de gaz donnée de diverse manières. Par exemple par compression adiabatique, donc sans fournir de chaleur.

On définit :

Q_V la chaleur d'échauffement à volume constant

Q_p la chaleur d'échauffement à pression constante

et de la même manière :

c_v la chaleur massique à volume constant

c_p la chaleur massique à pression constante

Les unités sont : $\text{kcal.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ou $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Si M est la masse molaire d'un gaz parfait, on définit :

La chaleur molaire à volume constant : $C_v = Mc_v$

La chaleur molaire à pression constante : $C_p = Mc_p$

3 – Energie interne et chaleur molaire à volume constant

A volume constant, $dV=0$ donc $dW=0$. On fait varier une masse M (masse molaire) de gaz de la température T à la température $T+dT$. Il faut donc fournir $dQ=dU=Mc_vdT=C_vdT$

Donc : $C_v = \frac{dU}{dT}$, c'est l'augmentation d'énergie interne par mole et par Kelvin. Elle est indépendante de la pression.

L'énergie interne d'un gaz parfait est une fonction croissante de la température.

Si ΔT est petit, ce qui fait que l'on peut considérer C_v comme constant dans ce domaine de température, alors :

$$\Delta U = C_v \Delta T$$

Pour les gaz parfaits monoatomiques (gaz rares : He, Ne, Ar, Kr, Xe) C_v est indépendant de la température :

$$C_v = \frac{3}{2}R$$

$$\text{Numériquement : } C_v \approx \frac{3 \times 8,32}{2 \times 4,185} \approx 3 \text{ calK}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

La théorie cinétique des gaz montre que l'agitation moléculaire correspond à la température. Si on suppose qu'au zéro absolu l'agitation cesse (ce qui n'est pas tout à fait vrai), alors :

$$U = C_v T = \frac{3}{2}RT$$

L'énergie interne d'un gaz parfait est proportionnelle à la température absolue.

Pour les gaz poly-atomiques, C_v augmente avec la température. En plus des trois degrés de liberté correspondant aux énergies de translation dans les trois directions de l'espace, se rajoutent des énergies de vibration et de rotation des molécules.

Pour les gaz poly-atomiques :

Aux basses températures : $C_v = \frac{3}{2}R$

Aux hautes températures : $C_v = \frac{5}{2}R$

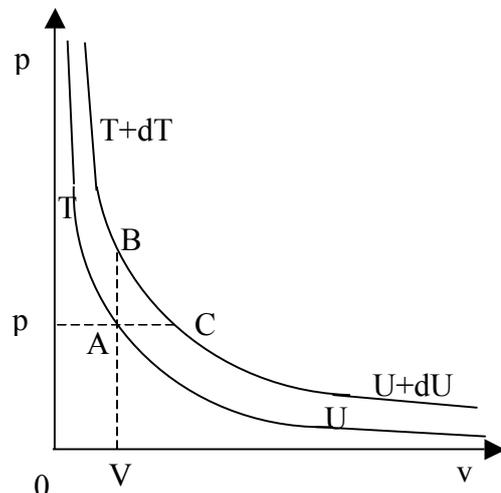
4 – Relation de Mayer

On considère les isothermes à T et $T+dT$ relatives à une masse molaire M d'un gaz parfait. Elles correspondent aux énergies internes : U et $U+dU$.

Si on choisit le chemin AB à volume constant pour aller de l'isotherme T à l'isotherme $T+dT$, on obtient $dU = dQ_v = C_v dT$.

Si on choisit le chemin AC à pression constante, on obtient : on fournit du travail : $dW = -pdV$ et de la chaleur dQ_p

On a donc deux façons de calculer dU



$$dU = dQ_v = C_v dT \quad \text{à volume constant}$$

$$dU = dW + dQ_p = -pdV + C_p dT \quad \text{à pression constante}$$

En égalant ces deux termes :

$$C_v dT = -pdV + C_p dT$$

$$d'où : pdV = (C_p - C_v) dT$$

Pour les gaz parfaits, nous avons la relation :

$$pV = RT$$

En dérivant :

$$pdV + Vdp = R dT,$$

p étant constante, $dp = 0$

$$\text{on obtient : } pdV = R dT$$

Finalement :

$$R dT = (C_p - C_v) dT$$

$$\boxed{C_p - C_v = R}$$

Relation de Mayer

La chaleur molaire à pression constante d'un gaz parfait est supérieure à sa chaleur molaire à volume constant, la différence est de $2 \text{ cal.K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$.

Pour les gaz parfaits, C_v et C_p sont indépendants de la pression.

$$\text{On pose : } \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

La relation de Mayer peut s'écrire aussi :

$$\boxed{C_v(\gamma - 1) = R}$$

Pour les gaz monoatomiques et les gaz diatomiques à basse température :

$$C_v = \frac{3}{2}R, \quad C_p = R + C_v = \frac{5}{2}R, \quad C_p \approx 5 \text{ cal.K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$\boxed{\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}}$$

Pour les gaz diatomiques aux températures moyennes :

$$C_v = \frac{5}{2}R, \quad C_p = R + C_v = \frac{7}{2}R, \quad C_p \approx 7 \text{ cal.K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$\boxed{\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5}}$$

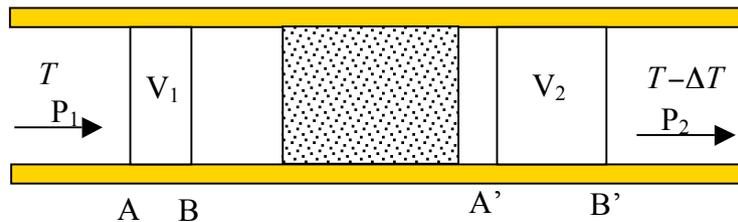
5 – Détente de Joule-Thomson

Joule et Thomson ont fait une expérience analogue à celle de Joule, mais en faisant diffuser lentement le gaz du réservoir 1 au réservoir 2. Dans ces conditions, l'expérience montre que pour tous les gaz, sauf l'hydrogène et l'hélium, la détente s'accompagne d'un abaissement de température.

Par exemple à 20°C, quand la pression passe de 2 atmosphères à 1 atmosphère :
 $\Delta T = -0,26^\circ\text{C}$, pour l'air et $\Delta T = -1,15^\circ\text{C}$ pour le CO₂.

6 – Ecart des gaz réels avec la loi de Joule

On considère un tube calorifugé dans lequel on fait passer un gaz à travers un bouchon en coton qui ralentit la diffusion du gaz. En amont, la pression est p_1 , et la température T . En aval, après le passage à travers le bouchon en coton, la pression est $p_2 < p_1$, et la température $T - \Delta T$. Il n'y a pas d'échange avec l'extérieur, car le tube est calorifugé.



Calcul du travail mis en jeu :

Imaginons deux pistons mobiles A et A' . On déplace A en B . Le milieu extérieur fournit à cette masse le travail $p_1 V_1$. Le gaz traverse le coton et A' se déplace en B' . Le système fournit $p_2 V_2$ au milieu extérieur.

Au total, le système a reçu le travail : $p_1 V_1 - p_2 V_2 = dW$

Le système est adiabatique, il n'y a pas d'apport de chaleur donc :

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$$

$$\text{Soit : } \boxed{H_1 = H_2}$$

L'enthalpie reste constante au cours d'une détente Joule-Thomson