

# GAZ ET FLUIDES

## 1 Généralités sur les systèmes thermodynamiques

### 1.1 Description d'un système

**Système thermodynamique :** c'est un système comportant un grand nombre de particules. Il est fermé s'il n'échange pas de matière avec l'extérieur. Un système ouvert peut échanger de la matière et de l'énergie avec l'extérieur. Un système isolé n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur.

**Variable d'état :** on constate qu'un système thermodynamique peut être correctement décrit par un petit nombre de variables appelées *variables d'état*. Une *fonction d'état* est une fonction mathématique des variables d'état. Une *équation d'état* est une équation reliant les variables d'état.

**Équilibre thermodynamique :** 3 conditions sont nécessaires pour qu'un système soit à l'équilibre thermodynamique :

- Équilibre mécanique : le système n'est soumis à aucune action mécanique non compensée,
- Équilibre chimique : il n'y a pas réaction chimique à l'intérieur du système,
- Équilibre thermique : la température du système est uniforme, elle est identique à la température de l'extérieur.

L'équilibre thermodynamique peut se résumer aux 2 conditions suivantes : le système est à l'état stationnaire (il n'évolue pas au cours du temps), et il n'a aucun échange avec l'extérieur.

### 1.2 Intensivité-Extensivité

Soit  $\mathcal{S}$  un système thermodynamique décomposé en 2 sous-systèmes distincts  $\mathcal{S}'$  et  $\mathcal{S}''$  ( $\mathcal{S} = \mathcal{S}' \oplus \mathcal{S}''$ ),  $X$  une variable d'état associée à  $\mathcal{S}$ ,  $X'$  associée à  $\mathcal{S}'$ ,  $X''$  associée à  $\mathcal{S}''$ .

Si  $X' = X'' = X$ , alors  $X$  est une variable intensive.

Si  $X' + X'' = X$ , alors  $X$  est une variable extensive.

### 1.3 Grandeurs massiques

Soit  $X$  une variable d'état extensive d'un système  $\mathcal{S}$ . La grandeur massique associée à  $X$  est  $x = \frac{X}{m}$ .  $x$  est alors une variable intensive.

Une grandeur intensive est indépendante de la masse du système.

## 2 Énergie interne

### 2.1 Pression cinétique

Soit  $\vec{S}$  une surface réelle ou virtuelle entre un fluide (1) et un fluide (2), orientée vers l'extérieur. La pression exercée par (1) sur  $\vec{S}$  est le scalaire  $P$  tel que :  $\vec{F}_{(1)/S} = P \cdot \vec{S}$

La pression cinétique est due à l'agitation thermique, les particules exerçant une force sur la surface lors des chocs sur celle-ci. On en a l'expression avec la vitesse quadratique moyenne :

$$P_c = \frac{1}{3} n_v m u^2 \quad \left\{ \begin{array}{l} n_v = \text{nombre de particules par unité de volume dans le fluide} \\ m = \text{masse d'une particule} \\ u = \text{vitesse quadratique moyenne} \end{array} \right.$$

### 2.2 Température cinétique

On définit la température cinétique du gaz parfait monoatomique par :

$$\frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m u^2 \quad \text{avec } k_B \text{ la constante de Boltzman, } k_B = \frac{R}{\mathcal{N}_A}$$

## 2.3 Énergie interne

### 2.3.1 Définition

Pour un système thermodynamique, l'énergie cinétique totale s'écrit :

$$E_c = \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \underbrace{E_c^{\text{micro}}}_{\text{dû à l'agitation thermique et aux mouvements propres des particules}} + \underbrace{E_c^{\text{macro}}}_{\text{mouvement macroscopique du fluide}}$$

Énergie potentielle interne : c'est l'énergie dûe aux interactions entre les particules du système.

$$E_p^{\text{int}} = \sum_{\text{couples } (i,j)} E_p^{(i,j)}$$

Cette énergie potentielle ne tient pas compte des interactions avec l'extérieur (interaction gravitationnelle par exemple)

### Énergie interne

$$U = E_c^{\text{micro}} + E_p^{\text{int}}$$

### 2.3.2 Cas des gaz parfaits

Par définition,  $E_p^{\text{int}} = 0 \Rightarrow U_{GPM} = E_c^{\text{micro}}$

Pour un GPM :  $U_{GPM} = \frac{3}{2} nRT$

Pour des gaz non monoatomiques, il faut tenir compte d'autres mouvements (rotation, vibration). Ex : GP diatomique :

$$E_c^{\text{micro}} = \frac{5}{2} nRT$$

### 2.3.3 Autres systèmes

De manière générale,  $U$  est une fonction de  $T$  et de  $V$ . Pour des systèmes condensés, incompressibles et indilatables, on pourra considérer que  $U = U(T)$ .

## 2.4 Enthalpie

$$H = U + PV \quad \text{grandeur extensive, homogène à une énergie}$$

La détente de Joule-Thomson est isenthalpique.

## 2.5 Capacité thermique

Capacité thermique à volume constant :  $C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$  (grandeur extensive)

Capacité thermique massique à volume constant :  $c_v = \frac{C_v}{m} = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V$  (grandeur intensive)

Capacité thermique molaire à volume constant :  $C_{vm} = \frac{C_v}{n} = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$

Capacité thermique à pression constante :  $C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$

**Capacité thermique massique à pression constante :**  $c_p = \frac{C_p}{m} = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P$

**Capacité thermique molaire à pression constante :**  $C_{pm} = \frac{C_p}{n} = \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_P$

**Cas du GP :**  $C_v = \frac{dU}{dT} = C_v(T)$  (fonction d'une variable)  $H = U(T) + nRT = H(T)$   $dH = C_p dT$

**Pour un GPM :**  $C_v = \frac{3}{2}nR$

**Système condensé :**  $\Delta U = C_v \Delta T$   $dH = dU = C dT$

On définit le coefficient  $\gamma : \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_{pm}}{C_{vm}}$

## 3 Le Gaz Parfait et au-delà

### 3.1 Le gaz parfait

Un gaz parfait est un gaz où il n'y a pas d'interaction entre particules en dehors des chocs élastiques. Il peut aussi se définir par son équation d'état :

$$PV = nRT \quad \text{ou aussi } Pv = rT \text{ avec } r = \frac{R}{M}$$

Il obéit aussi à la 1° et à la 2° loi de Joule :

1° loi de Joule :  $U$  ne dépend que de  $T$

2° loi de Joule :  $H$  ne dépend que de  $T$

**Relation de Mayer pour un GP :**

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= nR \\ c_p - c_v &= r \\ C_{pm} - C_{vm} &= R \end{aligned}$$

On en déduit l'expression de  $C_v$  et  $C_p$  en fonction de  $\gamma$  :

$$C_v = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$

$\gamma$  est constant  $\Leftrightarrow C_p$  est constant  $\Leftrightarrow C_v$  est constant.

**Entropie :**

$$\begin{aligned} S &= \frac{nR}{\gamma - 1} \ln(PV^\gamma) + C_1^{\text{te}} \\ &= \frac{nR}{\gamma - 1} \ln(TV^{\gamma-1}) + C_2^{\text{te}} \\ &= \frac{nR}{\gamma - 1} \ln(T^\gamma P^{1-\gamma}) + C_3^{\text{te}} \end{aligned}$$

### 3.2 Fluides réels

#### 3.2.1 Limites du modèle du GP

Lorsqu'on trace des isothermes dans le diagramme d'Amagad ( $PV = f(P)$ ), on constate que  $PV$  dépend de  $P$ , ce qui est incompatible avec le modèle du GP. On peut trouver un modèle décrivant mieux le gaz parfait.

Gaz de Van der Waals : Pour une mole de gaz :  $\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$

Pour  $n$  moles de gaz :  $\left( P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$

$a$  et  $b$  sont des constantes dépendant du gaz.  $a$  décrit l'interaction attractive entre les molécules du gaz,  $b$  correspond au volume minimal occupé par une mole de gaz (volume résiduel).

Le modèle de Van der Waals ne décrit correctement le diagramme que pour  $P \rightarrow 0$

### 3.2.2 Détentes de gaz réels

**Détente de Joule Gay-Lussac** C'est une détente adiabatique dans le vide qui est irréversible, spontanée et à énergie interne constante. Avec le modèle du gaz parfait, on devrait avoir  $\Delta T = 0$ , ce qui n'est pas vérifié expérimentalement. Le modèle de Van de Waals prévoit  $\Delta T < 0$ . Ce n'est pas vérifié pour tous les gaz.

**Détente de Joule-Thomson** C'est une détente à travers un pincement ou un matériau poreux. Cette transformation conserve l'enthalpie. Le modèle du GP donne  $\Delta T = 0$ , ce n'est pas vérifié expérimentalement. Le modèle de Van de Waals décrit correctement la détente.

### 3.2.3 Dilatation et compressibilité

**Coefficient de dilatation isobare :**  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$   $[\alpha] = \frac{1}{[T]}$ , intensif.

**Coefficient de compressibilité isotherme**  $\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0$   $[\chi_T] = \frac{1}{[P]}$ , intensif.

Autres expressions :

$$\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P$$

$$\chi_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T$$

Pour un GP,  $\alpha = \frac{1}{T}$  et  $\chi_T = \frac{1}{P}$

## 3.3 Solides et liquides (phases condensées)

$$\chi_T(\text{gaz}) \gg \underbrace{\chi_T(\text{liquide}) \gg \chi_T(\text{solide})}_{\text{phase condensée}}$$

Si les phases condensées sont :

- indilatables, on aura  $\alpha = 0$  ( $V$  indépendant de  $T$ )
- incompressibles,  $\chi_T = 0$  ( $V$  indépendant de  $P$ )

**Conséquence :**  $dU = dH = CdT$

## 4 Statique des fluides

### 4.1 Relation Fondamentale de la Statique des Fluides

$$\frac{dP}{dz} = -\rho g \quad \text{avec } \vec{z} \text{ vers le haut, } \vec{g} \text{ vers le bas.}$$

Si le fluide est homogène ( $\rho$  indépendant de  $z$ ) et incompressible ( $\rho$  indépendant de  $P$ ), on peut intégrer la relation fondamentale de la statique des fluides :

$$P + \rho g z = C^{\text{te}}$$

### 4.2 Conséquences expérimentales

- Principe des vases communicants
- Baromètre à mercure

### 4.3 Théorème d'Archimède

Soit un corps immergé dans un fluide homogène. Il est soumis à une force verticale ascendante égale au poids du volume d'eau déplacé (résultante des forces de pression) :

$$\vec{F}_{\text{pr}} = -\rho V \vec{g}$$

### 4.4 Atmosphère isotherme

C'est une modélisation des couches basses de l'atmosphère consistant à assimiler l'air à un gaz parfait où  $T$  et  $g$  sont uniformes.

En écrivant la relation fondamentale de la statique des fluides, on trouve :

$$P(z) = P_0 e^{-\frac{Mgz}{RT}}$$