

Chapitre 9– Exercice 5

Fonctions énergétiques d'un gaz réel

1. Intégrons, par rapport à la température, la première des dérivées partielles :

$$V = \int \left(\frac{R}{p} + \frac{a}{T^2} \right) dT = \frac{RT}{p} - \frac{a}{T} + \phi(p)$$

où $\phi(p)$ représente la constante d'intégration qui dépend *a priori* de la pression, puisque ce paramètre était maintenu constant. Dérivons l'expression obtenue par rapport à la pression, à T constant, et identifions le résultat obtenu à la deuxième des dérivées partielles :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{RT}{p^2} + \frac{d\phi}{dp} = -Tf(p)$$

On en déduit :

$$f(p) = -\frac{R}{p^2} \quad \text{et} \quad \frac{d\phi}{dp} = 0 \quad \text{soit} \quad \phi = \text{Cte}$$

Donc, b étant une constante :

$$V = \frac{RT}{p} - \frac{a}{T} + b$$

2. Pour déterminer H et S , écrivons :

$$dH = C_p dT + (k + V) dp \quad \text{et} \quad dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{k}{T} dp$$

d'où le coefficient calorimétrique k :

$$k = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{RT}{p} - \frac{a}{T}$$

Ainsi :

$$dH = C_p dT + \left(b - \frac{2a}{T} \right) dp \quad \text{et} \quad dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{R}{p} + \frac{a}{T^2} \right) dp$$

Comme dH est une différentielle (totale exacte) :

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(b - \frac{2a}{T} \right) \right]_p = \frac{2a}{T^2} \quad \text{d'où} \quad C_p = \frac{2ap}{T^2} + \text{Cte} = \frac{2ap}{T^2} + C_{p,0}$$

en intégrant, puisque, pour $p = 0$, $C_p = C_{p,0}$. On en déduit H comme suit :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p = \frac{2ap}{T^2} + C_{p,0} \quad \text{ce qui donne} \quad H = -\frac{2ap}{T} + C_{p,0}T + \psi(p)$$

en intégrant. En dérivant par rapport à p et en identifiant, on trouve :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -\frac{2a}{T} + \frac{d\psi}{dp} = b - \frac{2a}{T} \quad \text{et} \quad \psi = bp + \text{Cte}$$

après intégration. De même pour S :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} = \frac{2ap}{T^3} + \frac{C_{p,0}}{T} \quad \text{d'où} \quad S = -\frac{ap}{T^2} + C_{p,0} \ln T + \chi(p)$$

En dérivant par rapport à p et en identifiant, on obtient :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -\frac{a}{T^2} + \frac{d\chi}{dp} = -\frac{R}{p} - \frac{a}{T^2} \quad \text{et} \quad \chi = -R \ln p + \text{Cte}$$

en intégrant. Finalement, H et S ont pour expressions :

$$H = C_{p,0}T - \frac{2ap}{T} + bp + \text{Cte} \quad \text{et} \quad S = C_{p,0} \ln T - \frac{ap}{T^2} - R \ln p + \text{Cte}$$