

Applications aux gaz, liquides et solides

Introduction

Tout le vocabulaire mis en place dans le chapitre précédent (système thermodynamique, état d'équilibre, variables d'état, énergie interne, enthalpie, capacité thermique...) sera appliqué ici pour étudier des systèmes thermodynamiques concrets tels que les gaz, les solides ou les liquides.

Dans une première partie, le modèle du gaz parfait est présenté. Il repose sur une approche microscopique et nous verrons le lien entre cet aspect microscopique et ses implications dans le monde macroscopique. Puis, expérimentalement, ce modèle sera testé en étudiant des gaz réels. Nous aborderons alors ses limites et un second modèle plus réaliste sera développé : le modèle de Van der Waals.

Enfin, ce chapitre se conclura avec l'étude thermodynamique des solides et des liquides usuels.

Plan du chapitre 16

A. Gaz parfait

1. Gaz parfait monoatomique.....	x
2. Gaz parfait diatomique.....	x
3. Gaz parfait quelconque.....	x
4. Représentations.....	x

B. Gaz réel

1. Limite du modèle du gaz parfait	x
2. Un exemple de modélisation de gaz réel: le gaz de Van Der Waals.....	x

C. Liquides et solides

1. Liquide	x
2. Solide.....	x
Méthodes	x
Exercices	x

A. Gaz parfait

Pour modéliser un gaz réel, on utilise fréquemment le modèle du gaz parfait dont la définition est donnée ci-dessous.

Définition 1

Très généralement, on appelle gaz parfait un système thermodynamique constitué d'un très grand nombre de particules sans interactions mutuelles, pouvant se déplacer librement dans un volume donné.

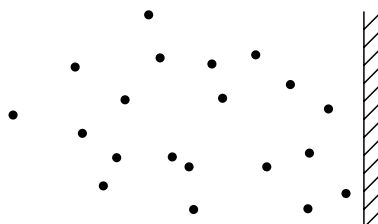


Fig. 1. Modèle de gaz parfait : les molécules se déplacent librement sans interaction mutuelle.

A.1. Gaz parfait monoatomique

Dans cette partie, nous nous intéressons uniquement aux gaz parfaits monoatomiques, c'est-à-dire des gaz constitués d'un seul atome de masse m^* , comme par exemple, l'hélium He, le Néon Ne ou l'Argon Ar. Par ailleurs, on note N le nombre de molécules de gaz, n^* sa densité moléculaire, P sa pression, T sa température et V son volume.

1. Cette hypothèse est plutôt une précision car elle est contenue dans la définition d'un gaz parfait qui est lui-même un système thermodynamique.

2. Cette hypothèse est également redondante car dans la définition d'un gaz parfait le volume propre de chaque molécule est négligeable. En effet, si ce n'était pas le cas, la taille caractéristique des molécules pourrait ne pas être petite devant la portée des forces d'interaction intermoléculaire. Il y aurait alors des interactions entre les molécules et le gaz ne serait plus parfait.

3. À la différence des gaz parfaits polyatomiques pour lesquels on tiendra compte de la structure interne

4. n^* , T , P , V sont alors des variables d'état.

5. Un calcul tenant compte de toutes les directions de l'espace donnerait le même résultat.

6. Très généralement la valeur moyenne $\langle \mathcal{G} \rangle$ d'une grandeur physique \mathcal{G} qui prend les valeurs $\mathcal{G}_1, \mathcal{G}_2, \dots, \mathcal{G}_M$, est définie par :

$$\langle \mathcal{G} \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \mathcal{G}_i.$$

A.1.1. Hypothèses

En plus des hypothèses inhérentes à la définition du gaz parfait, on suppose pour la modélisation que :

- le nombre de molécules N est grand¹ ;
- les molécules peuvent être assimilées à des points matériels² sans structure interne³ ;
- le gaz est à l'équilibre thermodynamique⁴ ;
- les chocs molécule-molécule et les chocs molécule-paroi sont des chocs élastiques.

A.1.2. Vitesse

Dans le modèle du gaz parfait, toutes les molécules n'ont pas la même vitesse. *A priori*, les vitesses des molécules vont de zéro à la vitesse de la lumière c . De plus, ces vitesses peuvent prendre toutes les directions de l'espace et on suppose qu'elles sont toutes équiprobables. On parle d'**isotropie de l'espace**. Pour simplifier les calculs, on supposera que les molécules ne peuvent se déplacer que dans six directions équiprobables de l'espace : $\pm \vec{e}_x$, $\pm \vec{e}_y$ et $\pm \vec{e}_z$.⁵ De plus, on suppose que la répartition des vitesses entre zéro et la vitesse de la lumière est constante dans le temps. On parle d'**équilibre statistique** des vitesses.

Pour caractériser la vitesse des molécules, on peut définir leur vitesse moyenne $\langle \vec{v} \rangle$.⁶ Cependant, par isotropie, il y a autant de molécules qui ont une certaine vitesse que de molécules ayant une vitesse opposée. La valeur moyenne de la vitesse de toutes les molécules est de ce fait nulle. Ainsi :

$$\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}.$$

Puisque la vitesse moyenne est nulle, on définit alors la vitesse quadratique moyenne u^* pour caractériser le mouvement des molécules. Ainsi on a par définition :

$$u^* = \sqrt{\langle \vec{v}^2 \rangle}.$$

Enfin, on suppose que toutes les molécules de gaz ont une vitesse dont la norme est identique et est égale à la vitesse quadratique moyenne u^* . Finalement dans ce modèle de gaz parfait monoatomique : un sixième des molécules a une vitesse $u^* \vec{e}_x$, un autre sixième ont une vitesse $-u^* \vec{e}_x$, un autre sixième une vitesse $u^* \vec{e}_y$, un autre sixième une vitesse $-u^* \vec{e}_y$, un autre sixième une vitesse $u^* \vec{e}_z$ et enfin un sixième une vitesse $-u^* \vec{e}_z$.

A.1.3. Pression cinétique

Pour déterminer l'expression de la pression exercée sur la paroi, il faut calculer la force élémentaire $d\vec{F}$ exercée par les molécules sur un élément de surface dS de la paroi solide. Pour ce faire, appliquons le principe fondamental de la dynamique.

- **Système :** {Élément de la paroi de surface dS }
- **Référentiel :** Référentiel terrestre R_T supposé galiléen
- **Bilan des forces extérieures :** Force des molécules sur la paroi $d\vec{F}$
- **Principe fondamental de la dynamique :**

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = d\vec{F}.$$

Cependant, entre les instants t et $t + dt$, la variation de quantité de mouvements de la paroi est égale à l'opposé de la variation de quantité de mouvements totale $d\vec{p}_T$ des molécules qui ont frappé la paroi :

$$d\vec{p} = -d\vec{p}_T.$$

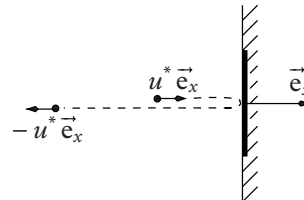


Fig. 2. Variation de la quantité de mouvement.

La variation de quantité de mouvements $d\vec{p}_p$ d'une molécule frappant la paroi est la différence de quantité de mouvements après le choc et avant le choc. À l'aide du schéma ci-dessus, on établit le résultat :

$$d\vec{p}_p = \vec{p}_{\text{après}} - \vec{p}_{\text{avant}} = m^*(-u^* \vec{e}_x) - m^* u^* \vec{e}_x = -2m^* u^* \vec{e}_x.$$

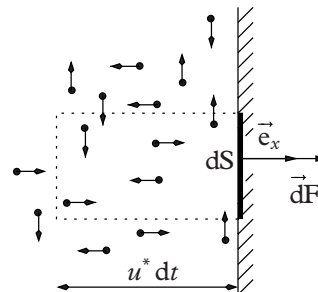


Fig. 3. Pression cinétique.

7. En effet, la molécule la plus éloignée de la paroi qui pourra frapper cette dernière entre t et $t + dt$ doit être située à une distance maximale de $u^* dt$. Si elle est plus éloignée, elle frappera la paroi après l'instant $t + dt$.

De plus, d'après le schéma ci-dessus, les molécules ayant frappé la paroi entre les instants t et $t + dt$, sont les molécules de vitesse $+u^* \vec{e}_x$ contenues dans le parallélépipède en pointillé de surface dS et de longueur $u^* dt$.⁷ Le nombre n_{\rightarrow} de molécules ayant percuté la paroi entre ces instants est donc :

$$n_{\rightarrow} = \left(\frac{1}{6} n^* \right) (dS u^* dt)$$

où $\frac{1}{6} n^*$ représente la densité particulaire des molécules étant dirigé suivant la direction $+\vec{e}_x$ et $dS u^* dt$ le volume du parallélépipède. La variation de quantité de mouvements totale des molécules ayant frappé la paroi entre t et $t + dt$ est par conséquent :

$$d\vec{p}_T = n_{\rightarrow} d\vec{p}_p = -\frac{1}{3} n^* m^* u^{*2} dS dt \vec{e}_x.$$

D'où :

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{1}{3} n^* m^* u^{*2} dS \vec{e}_x = d\vec{F}.$$

Sachant que par définition la force élémentaire de pression des molécules sur la paroi s'écrit $d\vec{F} = P dS \vec{e}_x$, on en déduit par identification l'expression de la pression dite **pression cinétique**.

$$P = \frac{1}{3} n^* m^* u^{*2}.$$

D'après cette expression, plus la densité moléculaire n^* est importante, plus la pression est grande. De la même manière, plus les molécules sont agitées, plus la vitesse quadratique moyenne u^* est importante et plus la pression est grande. Enfin, plus la masse de la molécule m^* est importante, plus la pression est grande.

A.1.4. Température cinétique

Dans le chapitre précédent, la température a été définie comme le degré d'agitation des molécules. Ainsi, il est possible de définir une grandeur appelée température notée T qui soit proportionnelle à l'énergie moyenne d'une molécule de gaz parfait monoatomique. Or, cette énergie pour un gaz parfait est simplement égale à son énergie cinétique de translation. D'où :

$$T \propto \frac{1}{2} m^* u^{*2}$$

où m^* est la masse d'une molécule de gaz et u^* la vitesse quadratique moyenne. Par ailleurs, pour que la relation précédente soit dimensionnellement juste, il faut introduire entre la température et l'énergie cinétique de translation une constante de proportionnalité appelée **constante de Boltzmann** k_B et dont la valeur est :

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Au final, on obtient :

$$\mathcal{C} k_B T = \frac{1}{2} m^* u^{*2}$$

où \mathcal{C} est une constante sans dimension. On admet que cette constante vaut $\frac{3}{2}$ pour un gaz parfait monoatomique. Le facteur 3 provenant des trois degrés de liberté que possède une molécule de gaz parfait monoatomique⁸ suivant les directions \vec{e}_x , \vec{e}_y et \vec{e}_z .

8. Ce préfacteur est la conséquence du théorème d'équipartition de l'énergie dans lequel on démontre que chaque degré de liberté quadratique dans l'énergie compte pour $\frac{1}{2} k_B T$.

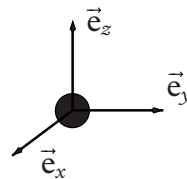


Fig. 4. Degrés de liberté d'un gaz parfait monoatomique.

La température d'un gaz parfait monoatomique vaut donc :

$$T = \frac{m^* u^{*2}}{3k_B}$$

Cette dernière relation permet de définir une échelle de température appelée **température cinétique**. Elle permet de relier des concepts microscopiques à une grandeur macroscopique. Cette dernière relation permet également de donner la dépendance de la vitesse quadratique moyenne avec la température puisque :

$$u^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m^*}} = \sqrt{\frac{3k_B T N_A}{M}} \quad \text{avec} \quad m^* = \frac{M}{N_A}$$

Si on appelle **constante des gaz parfaits** la constante R définie par :

$$R = k_B N_A = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

la vitesse quadratique moyenne s'exprime en fonction de la température par la relation :

$$u^* = \sqrt{\frac{3RT}{m}}$$

De cette relation, on déduit que plus la température est importante, plus la vitesse quadratique moyenne est importante et, par conséquent, plus l'agitation thermique est importante. De la même manière, plus la masse molaire du gaz est importante, plus la vitesse quadratique moyenne est faible et par conséquent moins l'agitation est importante. Enfin, dans le tableau ci-dessous on donne la vitesse quadratique u^* de certains gaz parfaits monoatomiques à 25,0 °C.

Gaz	u^* (m · s ⁻¹)
He	1 360
Ne	607
Ar	430

Application 1

Calculer la vitesse quadratique moyenne d'un gaz parfait de Krypton Kr à 0,00 °C. La masse volumique du krypton est 84,0 g · mol⁻¹.

Solution

En utilisant l'expression de la vitesse quadratique moyenne, on a :

$$u^* = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 285 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

A.1.5. Énergie interne

Puisqu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules d'un gaz parfait, son énergie interne est simplement la valeur moyenne de l'énergie cinétique de toutes les molécules. D'où :

$$U = \langle \mathcal{E}_{c, \text{micro}} \rangle$$

Puisque le gaz parfait contient N molécules, l'énergie interne qui est une grandeur extensive vaut :

$$U = N \langle \mathcal{E}_c \rangle$$

où $\langle \mathcal{E}_c \rangle$ est l'énergie cinétique moyenne d'une molécule. De plus, pour un gaz parfait monoatomique, l'énergie cinétique est simplement l'énergie cinétique de translation. En utilisant la partie précédente, on obtient à l'équilibre thermodynamique :

$$U = N \frac{1}{2} m^* u^{*2} = \frac{3}{2} N k_B T.$$

Or $R = k_B N_A$ et $N = n N_A$, d'où :

$$U = \frac{3}{2} n R T.$$

L'énergie interne U d'un gaz parfait monoatomique à l'équilibre thermodynamique dépend donc du nombre de moles n et de la température T . De la relation précédente, on en déduit les énergies internes molaire U_m et massique u d'un gaz parfait monoatomique de masse molaire M à l'équilibre thermodynamique :

$$U_m = \frac{3}{2} R T \quad \text{et} \quad u = \frac{3}{2} \frac{R T}{M}.$$

Ces deux variables d'état ne dépendent que de la température T . Enfin entre deux états d'équilibre, on a :

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T \quad \Delta U_m = \frac{3}{2} R \Delta T \quad \Delta u = \frac{3}{2} \frac{R}{M} \Delta T.$$

La variation d'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique ne dépend donc que de la variation de température.

A.1.6. Équation d'état

À partir des relations obtenues pour la température et la pression cinétiques et en éliminant la vitesse quadratique moyenne u^* on en déduit :

$$P = \frac{1}{3} m^* n^* u^{*2} = \left(\frac{1}{3} n^* \right) 3 k_B T = n^* k_B T = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T = \frac{n}{V} R T.$$

Au final, pour un gaz parfait monoatomique, on obtient l'équation d'état :

$$P V = n R T.$$

A.1.7. Enthalpies

En utilisant la définition de l'enthalpie vue dans le chapitre précédent et l'équation d'état d'un gaz parfait monoatomique, on a à l'équilibre thermodynamique :

$$H = U + P V = \frac{3}{2} n R T + n R T = \frac{5}{2} n R T.$$

D'où :

$$H = \frac{5}{2} n R T.$$

L'enthalpie H d'un gaz parfait monoatomique à l'équilibre thermodynamique dépend donc du nombre de moles n et de la température T . De la relation précédente, on en déduit les enthalpies molaire H_m et massique h d'un gaz parfait monoatomique de masse molaire M à l'équilibre thermodynamique :

$$H_m = \frac{5}{2} R T \quad h = \frac{5}{2} \frac{R T}{M}.$$

Comme pour l'énergie interne, ces deux variables d'état ne dépendent que de la température T . Enfin entre deux états d'équilibre, on a :

$$\Delta H = \frac{5}{2} n R \Delta T \quad \Delta H_m = \frac{5}{2} R \Delta T \quad \Delta h = \frac{5}{2} \frac{R}{M} \Delta T.$$

La variation d'enthalpie d'un gaz parfait monoatomique ne dépend donc que de la variation de température.

A.1.8. Capacités thermiques à volume constant

En utilisant la définition de la capacité thermique à volume constant, on a :

$$C_{V_m} = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{3}{2} n R.$$

La capacité thermique à volume constant C_V d'un gaz parfait monoatomique à l'équilibre thermodynamique dépend seulement du nombre de moles n . De

la relation précédente, on en déduit les capacités thermiques molaire à volume constant C_{V_m} et massique c_v d'un gaz parfait monoatomique de masse molaire M à l'équilibre thermodynamique :

$$C_{V_m} = \frac{3}{2}R \quad \text{et} \quad c_v = \frac{3}{2} \frac{R}{M}.$$

A.1.9. Capacités thermiques à pression constante

En utilisant la définition de la capacité thermique à pression constante, on a :

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{5}{2}nR.$$

La capacité thermique à pression constante C_p d'un gaz parfait monoatomique à l'équilibre thermodynamique dépend seulement du nombre de moles n . De la relation précédente, on en déduit les capacités thermique molaire à pression constante C_{p_m} et massique c_p d'un gaz parfait monoatomique de masse molaire M à l'équilibre thermodynamique :

$$C_{p_m} = \frac{5}{2}R \quad \text{et} \quad c_p = \frac{5}{2} \frac{R}{M}.$$

A.2. Gaz parfait diatomique

Une partie des résultats obtenus avec le modèle précédent est à modifier pour décrire les gaz parfaits diatomiques tels que le dihydrogène H_2 , le dioxygène O_2 , le monoxyde de carbone CO ou le monoxyde d'azote NO . Dans cette partie, nous verrons ceux qui subsistent et ceux qui sont modifiés.

A.2.1. Énergie interne

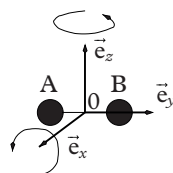


Fig. 5. Molécule de gaz diatomique.

Comme schématisé ci-dessus, une molécule de gaz diatomique est constituée de deux atomes A et B (qui peuvent être des hétéroatomes), reliés entre eux par une liaison modélisée par une tige rigide. Comme dans le cas monoatomique, une telle molécule possède trois degrés de liberté correspondant au mouvement de translation selon les axes \vec{e}_x , \vec{e}_y et \vec{e}_z . Outre ces degrés de liberté de translation, une molécule de gaz parfait diatomique possède, aux températures usuelles, deux degrés de liberté de rotation autour du point O. Au total, il y a cinq degrés de liberté pour décrire entièrement le mouvement d'une molécule de gaz diatomique aux températures usuelles.¹ Dans l'expression de l'énergie interne, il faut alors remplacer le facteur 3 obtenu avec le modèle du gaz parfait monoatomique par un facteur 5. Ainsi, à l'équilibre thermodynamique :

$$U = \frac{5}{2}nRT.$$

Comme pour un gaz parfait monoatomique, l'énergie interne U d'un gaz parfait diatomique à l'équilibre thermodynamique, ne dépend que du nombre de moles n et de la température T . De la relation précédente, on en déduit les énergies internes molaire U_m et massique u pour un gaz parfait diatomique, de masse molaire M , à l'équilibre thermodynamique :

$$U_m = \frac{5}{2}RT \quad \text{et} \quad u = \frac{5}{2} \frac{R}{M} T.$$

Comme dans le cas monoatomique, ces deux variables d'état ne dépendent que de la température T . Enfin entre deux états d'équilibre, on a :

$$\Delta U = \frac{5}{2} n R \Delta T \quad ; \quad \Delta U_m = \frac{5}{2} R \Delta T \quad ; \quad \Delta u = \frac{5}{2} \frac{R}{M} \Delta T.$$

A.2.2. Équation d'état

Pour un gaz parfait diatomique, l'équation d'état est la même que dans le cas monoatomique.

$$PV = nRT$$

A.2.3. Enthalpies

En utilisant la définition de l'enthalpie, vue dans le chapitre précédent, et l'équation d'état d'un gaz parfait diatomique, on a, à l'équilibre thermodynamique :

$$H = U + PV = \frac{5}{2} nRT + nRT = \frac{7}{2} nRT.$$

D'où :

$$H = \frac{7}{2} nRT.$$

L'enthalpie H d'un gaz parfait monoatomique à l'équilibre thermodynamique ne dépend donc que du nombre de moles n et de la température T . De la relation précédente, on en déduit les enthalpies molaire H_m et massique h d'un gaz parfait diatomique, de masse molaire M , à l'équilibre thermodynamique :

$$H = \frac{7}{2} nRT \quad \text{et} \quad h = \frac{7}{2} \frac{R}{M} T.$$

Ces deux variables d'état ne dépendent que de la température T . Enfin entre deux états d'équilibre, on a :

$$\Delta H = \frac{7}{2} n R \Delta T \quad \Delta H_m = \frac{7}{2} R \Delta T \quad \Delta h = \frac{7}{2} \frac{R}{M} \Delta T.$$

A.2.4. Capacités thermiques à volume constant

En utilisant la définition de la capacité thermique à volume constant, on a, pour un gaz parfait diatomique :

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{5}{2} nR.$$

La capacité thermique à volume constant C_V d'un gaz parfait diatomique à l'équilibre thermodynamique, ne dépend que du nombre de moles n . De la relation précédente, on en déduit les capacités thermiques molaire à volume constant C_{V_m} et massique c_v d'un gaz parfait diatomique de masse molaire M à l'équilibre thermodynamique :

$$C_{V_m} = \frac{5}{2} R \quad \text{et} \quad c_v = \frac{5}{2} \frac{R}{M}.$$

A.2.5. Capacités thermiques à pression constante

En utilisant la définition de la capacité thermique à pression constante, pour un gaz parfait diatomique à l'équilibre thermodynamique, on a :

$$C_{V_m} = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{7}{2} nR.$$

La capacité thermique à pression constante C_p d'un gaz parfait diatomique à l'équilibre thermodynamique ne dépend seulement que du nombre de moles n . De la relation précédente, on en déduit les capacités thermiques molaire à pression constante C_{p_m} et massique c_p d'un gaz parfait diatomique de masse molaire M à l'équilibre thermodynamique :

$$C_{p_m} = \frac{7}{2}R \quad \text{et} \quad c_p = \frac{7}{2} \frac{R}{M}.$$

A.3. Gaz parfait quelconque

À présent, on généralise les résultats obtenus dans les deux parties précédentes pour aboutir au modèle du gaz parfait. Ce modèle peut décrire le comportement de gaz polyatomiques tels que le dioxyde de carbone CO_2 ou la vapeur d'eau H_2O . Un gaz parfait quelconque est caractérisé par le coefficient γ , sans unité, défini par⁹ :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}.$$

A.3.1. Équation d'état

On admet que dans le modèle du gaz parfait, l'équation d'état obtenue est la même que dans le cas du modèle du gaz parfait monoatomique. Ainsi :

$$PV = nRT.$$

A.3.2. Relation de Mayer

En utilisant la définition de l'enthalpie et l'équation d'état, on a :

$$H = U + PV = U + nRT.$$

Entre deux états d'équilibre, la variation d'enthalpie est reliée à la variation d'énergie interne et de température par :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(nRT) = \Delta U + nR\Delta T.$$

En divisant par ΔT et en remplaçant avec les expressions des capacités thermiques, on aboutit à :

$$\frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + nR \quad \text{soit} \quad C_p = C_v + nR.$$

Ainsi, on obtient la **relation de Mayer** qui relie, pour un gaz parfait, la capacité thermique à volume constant et la capacité thermique à pression constante.

$$C_p - C_v = nR.$$

A.3.3. Capacité thermique à volume constant

En combinant la relation de Mayer et la définition du coefficient γ , on en déduit l'expression de la capacité thermique à volume constant pour un gaz parfait quelconque :

$$C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}.$$

De cette expression, on en déduit les capacités thermiques molaire à volume constant C_{v_m} et massique c_v d'un gaz parfait, de masse molaire M , à l'équilibre thermodynamique :

$$C_{v_m} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad c_v = \frac{1}{\gamma - 1} \frac{R}{M}.$$

A.3.4. Capacité thermique à pression constante

De la même manière, en combinant la relation de Mayer et la définition du coefficient γ , on en déduit l'expression de la capacité thermique à pression constante pour un gaz parfait quelconque :

$$C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}.$$

De cette expression, on en déduit les capacités thermiques molaire à pression constante C_{p_m} et massique c_p d'un gaz parfait, de masse molaire M , à l'équilibre thermodynamique :

⁹. En utilisant la définition, pour un gaz parfait monoatomique,

$\gamma = \frac{5}{3} \approx 1,67$ et pour un gaz parfait diatomique $\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$.

$$C_{p_m} = \frac{R\gamma}{\gamma-1} \quad \text{et} \quad c_p = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{R}{M}.$$

A.3.5. Énergie interne

Par extension des expressions trouvées pour les gaz parfaits monoatomique et diatomique, l'énergie interne d'un gaz parfait quelconque s'écrit, à l'équilibre thermodynamique :

$$U = C_v T = \frac{nR}{\gamma-1} T.$$

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend donc que du nombre de moles n et de la température T . De la relation précédente, on en déduit les énergies internes molaire U_m et massique u pour un gaz parfait de masse molaire M à l'équilibre thermodynamique :

$$U_m = \frac{R}{\gamma-1} T \quad \text{et} \quad u = \frac{1}{\gamma-1} \frac{R}{M} T.$$

Comme dans le modèle du gaz parfait monoatomique, ces deux variables d'état ne dépendent que de la température T . Enfin entre deux états d'équilibre, on a :

$$\Delta U = \frac{nR}{\gamma-1} \Delta T \quad \Delta U_m = \frac{R}{\gamma-1} \Delta T \quad \Delta u = \frac{1}{\gamma-1} \frac{R}{M} \Delta T.$$

La variation d'énergie interne d'un gaz parfait quelconque ne dépend donc que de la variation de température.

A.3.6. Enthalpie

En utilisant la définition de l'enthalpie et l'équation d'état d'un gaz parfait diatomique, à l'équilibre thermodynamique on a :

$$H = U + PV = C_v T + nRT = (C_v + nR)T.$$

D'où en utilisant la relation de Mayer et la capacité thermique à pression constante pour un gaz parfait :

$$H = C_p T = \frac{\gamma}{\gamma-1} nRT.$$

L'enthalpie H d'un gaz parfait à l'équilibre thermodynamique ne dépend donc que du nombre de moles n et de la température T . De la relation précédente, on en déduit les enthalpies molaire H_m et massique h d'un gaz parfait de masse molaire M à l'équilibre thermodynamique :

$$H_m = \frac{\gamma}{\gamma-1} RT \quad \text{et} \quad h = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{R}{M} T.$$

Enfin, comme dans le modèle du gaz parfait monoatomique, ces deux variables d'état ne dépendent que de la température T . Enfin entre deux états d'équilibre, on a :

$$\Delta H = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \Delta T \quad \Delta H_m = \frac{R\gamma}{\gamma-1} \Delta T \quad \Delta h = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{R}{M} \Delta T.$$

A.3.7. Libre parcours moyen

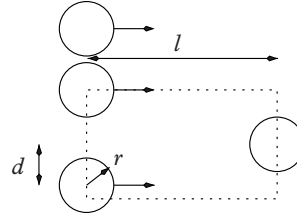
Dans le modèle du gaz parfait, nous avons supposé que les molécules sont ponctuelles. En réalité elles ont un volume propre et elles rentrent en collision les unes avec les autres.

Définition 2

Libre parcours moyen

Le libre parcours moyen, noté l^* , est la distance moyenne parcourue par une molécule de gaz entre deux collisions.

Si on assimile toutes les molécules du gaz parfait à des sphères de rayon r immobiles sauf une qui est mobile, le cas limite où la molécule mobile entre tout juste en collision avec une autre, après avoir parcouru la distance l^* , correspond au cas où la distance entre leur centre d vaut $2r$. En effet, comme on peut le voir sur le schéma ci-dessous, si d est plus petite que $2r$, elles rentrent en contact et si d est plus grande que $2r$, elles se croisent sans collision.



Ainsi dans le cas limite, comme on peut le voir sur le schéma, la molécule de gaz mobile rencontre une autre molécule de gaz dans le cylindre de volume total $V = \pi(2r)^2 l^*$. Sachant qu'il doit y avoir une molécule dans le volume V et puisque la densité moléculaire du gaz parfait est n^* , on en déduit que $n^* = \frac{1}{V}$. En égalant les deux expressions, il vient :

$$l^* = \frac{1}{4\pi n^* r^2} = \frac{1}{n^* \sigma}$$

où $\sigma = \pi(2r)^2$ est appelée **section efficace** et son unité dans le système international est le m^2 . Enfin, puisque la densité particulaire n^* est reliée à la pression P et à la température T par la loi des gaz parfaits $P = n^* k_B T$, il vient :

$$l^* = \frac{k_B T}{P \sigma}$$

D'après la formule précédente, plus la pression est importante et plus le libre parcours moyen est petit. Il en est de même pour le rayon de la molécule. En revanche, plus la température est importante et plus le libre parcours moyen est grand. Dans le tableau suivant est donné l'ordre de grandeur des libres parcours moyens de quelques gaz sous une pression P de 1 atm et avec une température T de 100 °C.

Gaz	$r(pm)$	$l^*(\mu m)$
He	133	0,23
O ₂	147	0,19
CO ₂	162	0,15

Application 2

Calculer le libre parcours moyen l^* du diazote N₂ à 273 K sous une pression de 1,00 bar. On suppose que le rayon moyen d'une molécule de diazote vaut 157 pm.

Solution

En utilisant l'expression du libre parcours moyen en fonction de la température et la pression on trouve :

$$l^* = \frac{k_B T}{P \sigma} = 0,122 \mu m.$$

A.3.8. Mélange de gaz parfaits

Définition 3

Un mélange de gaz parfaits est dit **idéal** s'il n'y a pas d'interaction mutuelle entre les molécules des différents gaz parfaits.

Considérons un mélange de gaz parfaits et soient n_1, n_2, \dots, n_j le nombre de moles de chacun de ces gaz. Si on note n le nombre total de moles de gaz, la fraction molaire x_i du gaz i est définie par :

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^j n_i}.$$

De plus, pour caractériser le mélange, on définit également la pression partielle P_i du gaz i .

Définition 4

Dans un mélange idéal, la pression partielle P_i du gaz i est égale à la pression qu'aurait le gaz i s'il occupait seul le volume total V à la température T .

En appliquant la loi des gaz parfaits, on obtient :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = \frac{n_i}{n} \frac{n RT}{V} = x_i \frac{n RT}{V}.$$

Ainsi :

$$P_i = x_i P$$

où P représente la pression totale. La pression totale P peut également s'écrire :

$$P = \frac{n RT}{V} = \frac{\sum_{i=1}^j n_i RT}{V} = \sum_{i=1}^j P_i.$$

Définition 5

Loi de Dalton

La pression P d'un mélange idéal de gaz parfaits est égale à la somme des pressions partielles P_i de chacun des gaz.

$$P = \sum_{i=1}^j P_i \quad \text{avec} \quad P_i = x_i P.$$

A.4. Représentations

Dans le modèle du gaz parfait, nous avons vu qu'à l'équilibre thermodynamique les variables d'état n, P, V et T ne sont pas indépendantes. En effet, elles sont reliées par l'équation d'état : $PV = nRT$. Pour faciliter la représentation de cette équation d'état, le nombre de moles est pris égal à un. Il existe alors deux moyens de représentation essentiellement :

- la **représentation de Watt** où la pression P du système thermodynamique est tracée en fonction de son volume V^{10} ;
- la **représentation d'Amagat** où le produit PV est tracé en fonction de la pression P .

En coordonnées de Watt, le tracé, à température constante, permet d'obtenir un réseau de courbes isothermes hyperboliques puisque $P = \frac{RT}{V}$ pour une mole de gaz parfait. En coordonnées d'Amagat, les isothermes sont rectilignes car le produit PV ne varie pas avec P .

10. Il existe également la représentation de Clapeyron où la pression P est tracée en fonction du volume massique v . Elle sera beaucoup utilisée dans le chapitre sur les transitions de phase.

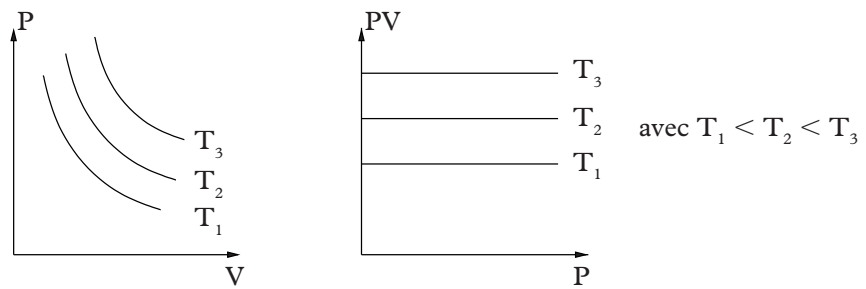


Fig. 6. Diagrammes de Watt et d'Amagat pour un gaz parfait.

B. Gaz réel

B.1. Limites du modèle du gaz parfait

Pour déterminer le domaine de validité du modèle du gaz parfait, on considère une mole de gaz de vapeur d'eau. Après avoir fixé sa température, on fait varier son volume et on mesure sa pression. On obtient alors dans le diagramme d'Amagat suivant :

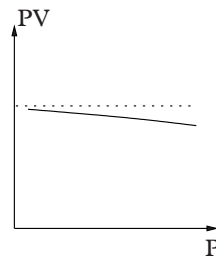


Fig. 7. Diagramme d'Amagat de la vapeur d'eau.

Sachant que la ligne horizontale en pointillés correspond à une isotherme dans le modèle du gaz parfait, on s'aperçoit graphiquement que le modèle du gaz parfait semble décrire le comportement d'un gaz réel seulement aux faibles pressions. À plus hautes pressions, le comportement du gaz réel s'écarte du modèle. En coordonnées d'Amagat, pour traduire cet écart, on suppose que le produit PV , pour une mole de gaz réel, peut se mettre sous la forme d'un développement en puissance de la pression. Ainsi il vient :

$$PV = A(T) + B(T)P + C(T)P^2 + \dots$$

où $A(T)$, $B(T)$, $C(T)$... sont des fonctions qui dépendent uniquement de la température et qui sont déterminées expérimentalement¹¹. En reproduisant la même expérience que celle décrite précédemment et en changeant simplement la température à T_1 , T_2 et T_3 , on obtient le réseau d'isothermes suivant en coordonnées d'Amagat. Les lignes horizontales en pointillés représentent l'isotherme correspondante dans le modèle du gaz parfait.

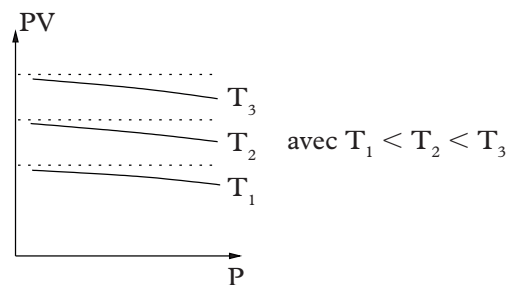


Fig. 8. Influence de la température.

11. Si la mole de gaz réel suit la loi des gaz parfaits, on a $A(T) = RT$ et $B(T) = C(T) = \dots = 0$.

Expérimentalement, dans le diagramme d'Amagat, on constate qu'à une température fixée et qu'à faible pression, le produit PV , pour un gaz réel, varie peu avec la pression. De plus, les isothermes expérimentales sont quasi rectilignes à faible pression. Ainsi le modèle du gaz parfait extrapole et représente bien le comportement d'un gaz réel à basse pression.

À présent, on fixe la température et on représente sur le même graphe les produits PV obtenus expérimentalement pour différents gaz réels.

On obtient alors les courbes suivantes :

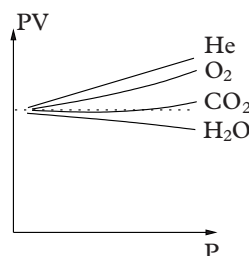


Fig. 9. Influence de la nature du gaz.

D'après les courbes expérimentales, il est remarquable qu'à une température donnée, la limite du produit PV , lorsque la pression tend vers zéro, est la même pour tous les gaz : elle est indépendante du gaz considéré. Cette limite commune dépend uniquement de la température.¹²

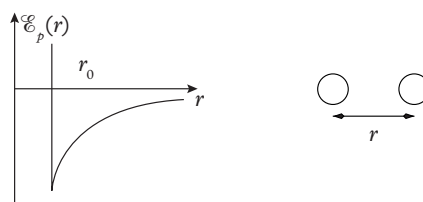
12. Cette limite peut définir une nouvelle échelle de température appelée échelle absolue.

B.2. Un exemple de modélisation de gaz réel : le gaz de Van der Waals

B.2.1. Modèle

D'après les diagrammes d'Amagat expérimentaux, nous avons constaté que le modèle du gaz parfait est idoine pour décrire un gaz réel aux faibles pressions. Les écarts observés à plus haute pression ont pour origine l'existence de forces d'interaction entre les molécules de gaz elles-mêmes. Dans le modèle du gaz parfait, ces forces ont été considérées comme nulles mais pour décrire un gaz réel, il est impossible de s'en affranchir¹³. Pour modéliser la force d'interaction entre deux molécules de gaz, on suppose qu'elle dérive de l'énergie potentielle suivante appelée **potentiel de Van der Waals**.

13. Dans un gaz réel, la portée caractéristique des forces d'interaction moléculaire n'est plus négligeable devant la distance inter-moléculaire.



où r représente la distance entre les centres d'inertie des deux molécules assimilées à des sphères. On peut alors distinguer deux zones sur le graphe :

- une zone répulsive lorsque $r < r_0$ qui traduit le fait que les molécules ne peuvent s'interpénétrer ;
- une zone attractive lorsque $r > r_0$ qui traduit l'interaction entre les molécules. L'intensité de cette interaction s'atténue très rapidement avec la distance.

B.2.2. Équation d'état

Dans le cadre du modèle de Van der Waals, une molécule de gaz réel subit des interactions essentiellement avec ses plus proches voisins. Cependant, en

moyenne, la résultante des forces s'exerçant sur cette dernière est nulle : on se retrouve donc dans une situation analogue à celle du gaz parfait. En revanche, au voisinage de la paroi, la situation est différente par rapport au modèle du gaz parfait comme on peut le voir sur le schéma ci-après.

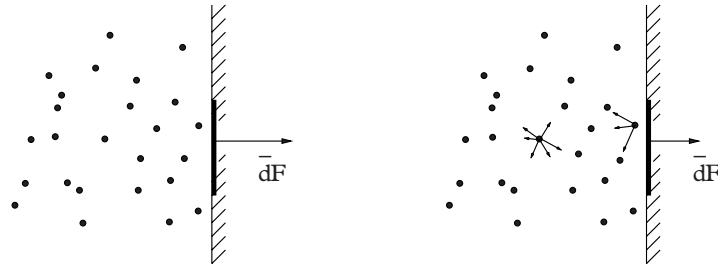


Fig. 10. Pression sur une paroi : gaz parfait et gaz de Van Der Waals.

En effet au voisinage de la paroi, les interactions entre une molécule de gaz et ses voisines vont avoir tendance à la « retenir ». Ainsi la pression P qui s'exerce sur la paroi va diminuer par rapport à celle du modèle du gaz parfait.

Cette pression P s'écrit en fonction de la pression P' du gaz parfait correspondant $P = P' - P_m$ où P_m représente la **pression moléculaire**. De plus, la pression moléculaire est d'autant plus grande que le nombre de molécules N (ou le nombre de moles n) est important. En effet, en augmentant le nombre de moles, on augmente la densité et par conséquent l'intensité des forces attractives. Par ailleurs, la pression moléculaire est d'autant plus petite que le volume V est important. En effet, en augmentant le volume, la distance moyenne entre molécules augmente et de ce fait l'intensité des forces attractives diminue. D'où :

$$P_m = \frac{an^2}{V^2}$$

où a est une constante caractéristique du gaz réel. L'unité de a est dans le système international $\text{J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$.

D'autre part, à la différence du modèle du gaz parfait, les molécules d'un gaz réel ne peuvent être considérées comme ponctuelles : elles possèdent un volume propre. Le volume disponible V' dans lequel elles peuvent se déplacer est égal au volume initial V auquel on soustrait le volume propre des molécules V_m .

Ainsi $V' = V - V_m$. Enfin, le volume total (au propre) des molécules est proportionnel au nombre de molécules N et par conséquent au nombre de moles n . D'où :

$$V_m = nb$$

où b est appelé **covolume**. Il représente le volume propre d'une mole de gaz réel et il dépend du gaz considéré. Son unité dans le système international est $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Au final, l'équation d'état de n moles d'un gaz réel dans le modèle de Van der Waals apporte des termes correctifs à la pression et au volume par rapport à l'équation d'état d'un gaz parfait. Cette équation s'écrit $P'V' = nRT$ ou encore :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Cette modélisation correspond à une représentation un peu plus réaliste d'un gaz réel. On donne ici les valeurs des paramètres a et b pour quelques gaz.

Gaz	a ($\text{J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$)	b ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
He	$3,44 \cdot 10^{-3}$	$2,37 \cdot 10^{-5}$
O ₂	$1,38 \cdot 10^{-1}$	$3,18 \cdot 10^{-5}$
CO ₂	$3,66 \cdot 10^{-1}$	$4,29 \cdot 10^{-5}$
H ₂ O	$5,57 \cdot 10^{-1}$	$3,10 \cdot 10^{-5}$

B.2.3. Énergie interne

Si la capacité thermique à volume constant est supposée constante, l'énergie interne d'un gaz de Van der Waals à l'équilibre thermodynamique vaut :

$$U = C_V T - \frac{an^2}{V}.$$

L'énergie interne d'un gaz de Van der Waals dépend du nombre de moles n , de la température T mais également du volume V . La première contribution dans l'expression de l'énergie interne est issue du gaz parfait, le second terme a pour origine les interactions entre les molécules. De la relation précédente, on en déduit les énergies internes molaire U_m et massique u d'un gaz de Van der Waals, de masse molaire M , à l'équilibre thermodynamique :

$$U_m = C_{V_m} T - \frac{a}{V_m} \quad \text{et} \quad u = c_V T - \frac{aM}{v}.$$

Elles ne dépendent que de la température T , du volume molaire V_m ou du volume massique v .

C. Liquides et solides

C.1. Liquides

C.1.1. Équation d'état

14. À condition d'être suffisamment loin du point critique comme on le verra dans le chapitre sur les transitions de phase.

À la différence d'un gaz pour lequel l'énergie d'agitation thermique est en général très grande devant l'énergie d'interaction entre les molécules, un liquide se caractérise par le fait que l'énergie d'agitation thermique est du même ordre de grandeur que l'énergie d'interaction entre les molécules du liquide. La conséquence de cette propriété est qu'un liquide possède des volumes molaire et massique bien plus petits qu'un gaz¹⁴. De plus, un liquide est généralement peu compressible : son volume dépend peu de la pression et de la température. Son équation d'état se résume alors à :

$$V = C^{\text{ste}} = nV_m = mv.$$

Le liquide est alors dit **incompressible**. Il est assimilé à une **phase condensée** puisque son volume ne change pas si on essaie de le comprimer ou de le chauffer. Ci-dessous, on donne l'ordre de grandeur de volumes massiques de liquides usuels.

Liquide	$v \text{ (m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$
Eau	$1,00 \cdot 10^{-3}$
Éthanol	$1,27 \cdot 10^{-3}$
Mercure	$7,38 \cdot 10^{-5}$
Octane	$1,43 \cdot 10^{-3}$
Br	$3,24 \cdot 10^{-4}$
H ₂ SO ₄	$5,46 \cdot 10^{-4}$

C.1.2. Capacités thermiques

Pour un liquide, du fait de son incompressibilité, on constate expérimentalement que les capacités thermiques à volume constant et à pression constante sont sensiblement égales. On a alors :

$$C_V \simeq C_p \simeq C$$

15. Ceci est une approximation car C n'est pas rigoureusement constante. Elle dépend principalement de la température ; mais cette dépendance est faible (à température ambiante).

où C représente la valeur commune des capacités thermiques. De plus, la capacité C est supposée constante¹⁵. De cette expression, on en déduit les capacités thermique molaire C_m et massique c d'un liquide de masse m à l'équilibre thermodynamique :

$$C_m = \frac{C}{n} \quad c = \frac{C}{m}$$

16. On peut remarquer que pour la plupart des liquides, l'ordre de grandeur de la capacité thermique volumique ρc est la même.

Ci-dessous, on donne l'ordre de grandeur de capacités thermiques massiques et volumiques¹⁶ des liquides usuels.

Liquide	$c \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\rho c \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-3})$
Eau	4 185	$4,19 \cdot 10^6$
Éthanol	2 460	$1,94 \cdot 10^6$
Mercure	139	$1,89 \cdot 10^6$
Octane	2 150	$1,51 \cdot 10^6$
Br ₂	473	$1,47 \cdot 10^6$

C.1.3. Énergie interne

En première approximation, on admet que l'énergie interne d'un liquide ne dépend que de la température à l'équilibre thermodynamique. Ainsi :

$$U \approx CT + C^{\text{ste}}$$

De la relation précédente, on en déduit les énergies internes molaire U_m et massique u d'un liquide assimilé à une phase condensée, à l'équilibre thermodynamique :

$$U_m = C_m T + C^{\text{ste}} \quad \text{et} \quad u = cT + C^{\text{ste}}$$

Elles ne dépendent que de la température T . Enfin entre deux états d'équilibre, on a :

$$\Delta U = C \Delta T \quad \Delta U_m = C_m \Delta T \quad \Delta u = c \Delta T$$

C.1.4. Enthalpie

De même, en première approximation, on admet que l'enthalpie d'un liquide assimilé à une phase condensée ne dépend, à l'équilibre thermodynamique que de la température. Ainsi :

$$H \approx CT + C^{\text{ste}}$$

De la relation précédente, on en déduit les enthalpies molaire H_m et massique h d'un liquide assimilé à une phase condensée, à l'équilibre thermodynamique :

$$H_m = C_m T + C^{\text{ste}} \quad h = cT + C^{\text{ste}}$$

Elles ne dépendent que de la température T . Enfin entre deux états d'équilibre, on a :

$$\Delta H = C \Delta T \quad \Delta H_m = C_m \Delta T \quad \Delta h = c \Delta T$$

C.2. Solides

C.2.1. Équation d'état

17. En réalité, on distingue plutôt un solide d'un liquide en raisonnant en terme de désordre : le solide est plus ordonné que le liquide correspondant.

Le solide se différencie d'un liquide par le fait que son énergie d'agitation thermique est très petite devant l'énergie d'interaction entre ses constituants¹⁷. De ce fait, le volume molaire ou massique d'un solide est en général plus petit que le volume molaire ou massique du liquide correspondant. Par ailleurs, le volume d'un solide dépend généralement peu de la pression et de la température. Son équation d'état est alors :

$$V = C^{\text{ste}} = nV_m = mv$$

Par conséquent, comme pour les liquides, le solide est **incompressible**. Il est assimilé à une **phase condensée** puisque son volume ne change pas si on essaie de le dilater/comprimer ou de le chauffer/refroidir.

Ci-dessous, on donne l'ordre de grandeur de volumes massiques de solides usuels :

Solide	$v \text{ (m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$
Glace	$1,09 \cdot 10^{-3}$
Fer	$0,13 \cdot 10^{-3}$
Cuivre	$0,11 \cdot 10^{-3}$
Zinc	$0,14 \cdot 10^{-3}$
Aluminium	$0,36 \cdot 10^{-3}$

C.2.2. Capacités thermiques

Comme pour les liquides, les capacités thermiques à volume constant et à pression constante sont sensiblement égales pour un solide. Ainsi :

$$C_v \approx C_p \approx C'$$

18. En réalité, C' dépend fortement de la température : pour un solide, C' est nulle à température nulle et elle est proportionnelle à T^3 aux basses températures (Modèle de Debye).

où C' est la valeur commune. Aux températures usuelles¹⁸, **Dulong et Petit** ont montré expérimentalement que pour la plupart des solides, C' tend vers une même constante qui vaut $3R$. De la loi empirique de Dulong et Petit, on en déduit à température ambiante les capacités thermique molaire C'_m et massique c' d'un solide, de masse molaire M , à l'équilibre thermodynamique :

$$C'_m \approx 3R \quad c' \approx \frac{3R}{M}$$

Ci-dessous, on donne l'ordre de grandeur de capacités thermiques massiques et molaires¹⁹ des solides usuels :

19. On peut remarquer que pour de nombreux solides, la loi expérimentale de Dulong et Petit est bien vérifiée car $3R \approx 24,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Liquide	$c' \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$	$C'_m \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$
Glace (0 °C)	2 060	37,1
Fer	444	24,8
Graphite	720	8,6
Cuivre	385	24,5
Zinc	380	24,8
Aluminium	897	24,2
Diamant	502	6,0

C.2.3. Énergie interne

Comme pour les liquides, on admet que l'énergie interne d'un solide ne dépend que de la température, à l'équilibre thermodynamique. Ainsi :

$$U \approx C'T + C^{\text{ste}}$$

De la relation précédente, on en déduit les énergies internes molaire U_m et massique u d'un solide assimilé à une phase condensée, à l'équilibre thermodynamique :

$$U_m = C'_m T + C^{\text{ste}} \quad \text{et} \quad u = c' T + C^{\text{ste}}$$

Comme pour les liquides en phase condensée, ces deux variables d'état ne dépendent que de la température T . Enfin, entre deux états d'équilibre, on a :

$$\Delta U = C' \Delta T \quad \Delta U_m = C'_m \Delta T \quad \Delta u = c' \Delta T$$

C.2.4. Enthalpie

Comme pour les liquides, on admet que l'enthalpie d'un solide assimilé à une phase condensée ne dépend, à l'équilibre thermodynamique, que de la température. Ainsi :

$$H \approx C'T + C^{\text{ste}}$$

De la relation précédente, on en déduit les enthalpies molaire H_m et massique h d'un solide assimilé à une phase condensée à l'équilibre thermodynamique :

$$H_m = C'_m T + C^{\text{ste}} \quad h = c' T + C^{\text{ste}}$$

Comme pour les liquides, ces deux variables d'état ne dépendent que de la température T . Enfin entre deux états d'équilibre, on a :

$$\Delta H = C' \Delta T \quad \Delta H_m = C'_m \Delta T \quad \Delta h = c' \Delta T$$

L'essentiel

✓ Gaz parfait

On appelle gaz parfait un système thermodynamique constitué d'un très grand nombre de particules sans interactions mutuelles pouvant se déplacer librement dans un certain volume.

✓ Modèle du gaz parfait monoatomique

- Pression cinétique $P = \frac{1}{3} n^* m^* u^{*2}$.
- Température cinétique $T = \frac{m^* u^{*2}}{3k_B}$.
- Vitesse quadratique moyenne $u^* = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$.
- Libre parcours moyen : le libre parcours moyen est la distance moyenne parcourue par une molécule de gaz entre deux collisions.

$$l^* = \frac{1}{4\pi n^* r^2} = \frac{1}{n^* \sigma} = \frac{k_B T}{P \sigma}$$

	Gaz parfait			Gaz réel
	Monoatomique	Diatomique	Quelconque	Van der Waals
Équation état	$PV = nRT$	$PV = nRT$	$PV = nRT$	$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$
C_V	$\frac{3}{2} nR$	$\frac{5}{2} nR$	$\frac{nR}{\gamma - 1}$	—
C_p	$\frac{5}{2} nR$	$\frac{7}{2} nR$	$\frac{nR\gamma}{\gamma - 1}$	—
U	$\frac{3}{2} nRT$	$\frac{5}{2} nRT$	$\frac{nR}{\gamma - 1} T$	$C_V T - \frac{an^2}{V}$
H	$\frac{5}{2} nRT$	$\frac{7}{2} nRT$	$\frac{nR\gamma}{\gamma - 1} T$	—

✓ Mélange de gaz parfaits

- Un mélange de gaz parfaits est dit idéal s'il n'y a pas d'interaction mutuelle entre les molécules des différents gaz parfaits.
- Dans un mélange idéal, la pression partielle P_i du gaz i est égale à la pression qu'aurait le gaz s'il occupait seul le volume total V à la température T .
- La pression P d'un mélange idéal de gaz parfaits est égale à la somme des pressions partielles P_i de chacun des gaz.

$$P = \sum_{i=1}^{\lambda} P_i$$

✓ Liquides et solides

	Liquides et solides	
	Liquides	Solides
Équation état	$V = C^{ste}$	$V = C^{ste}$
C_V	C	$C' (\approx 3nR)$
C_p	C	$C' (\approx 3nR)$
U	$CT + C^{ste}$	$C'T + C^{ste}$
H	$CT + C^{ste}$	$C'T + C^{ste}$

Exercices

Ex. 1 Q.C.M.

L'énergie interne U d'une mole d'un gaz parfait monoatomique est :

- a) $3/2 C_v T$.
- b) $k_B T$.
- c) $3/2 RT$.
- d) $3/2 k_B T$.

Ex. 2 Q.C.M.

On considère une phase condensée.

- a) C'est un système thermodynamique incompressible.
- b) Pour les liquides et les solides, l'énergie interne U et l'enthalpie H ne dépendent que de la température.
- c) L'équation d'état d'une phase condensée est $P = \text{constante}$.
- d) La capacité thermique à volume constant est égale à la capacité thermique à pression constante.

Niveau 1

Ex. 3 Grandeurs extensives ou intensives ?

Parmi les variables d'état suivantes, lesquelles sont extensives et lesquelles sont intensives : masse volumique, enthalpie molaire, énergie cinétique macroscopique.

Ex. 4 Vitesse quadratique

Calculer pour l'hélium les vitesses quadratiques moyennes des molécules aux températures $T_1 = 400 \text{ K}$ et $T_2 = 800 \text{ K}$.

Données : $M(\text{He}) = 4,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ex. 5 Proportionnalité des vitesses quadratiques moyennes

Des molécules d'hélium et des molécules d'argon sont mélangées. On attend suffisamment longtemps pour que l'équilibre thermique soit atteint.

- 1) Calculer le rapport des vitesses quadratiques moyennes des molécules.
- 2) Donner les valeurs des vitesses quadratiques lorsque la température d'équilibre vaut 300 K .

Données : $M(\text{He}) = 4,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
et $M(\text{Ar}) = 40,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ex. 6 Covolume d'un gaz parfait de Néon

Sachant qu'un atome de Néon supposé sphérique a un rayon moyen $r = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, calculer le covolume d'une mole de Néon.

Niveau 2

Ex. 7 Équilibre entre deux récipients

Une enceinte parfaitement calorifugée contient deux compartiments séparés par une paroi mobile. La paroi mobile de masse négligeable conduit parfaitement la chaleur. Le premier compartiment noté A de volume $V_A = 1,00 \text{ L}$ contient $0,30$ mole d'un gaz parfait diatomique de température $T_A = 293 \text{ K}$. Le second compartiment noté B de volume $V_B = 2,00 \text{ L}$ contient $0,10$ mole d'un gaz parfait diatomique de température $T_B = 293 \text{ K}$.

- 1) Calculer les pressions initiales dans les deux compartiments.

La paroi mobile est libérée et on suppose qu'elle se déplace très lentement.

- 2) Calculer les volumes, températures et pressions finaux dans les deux compartiments.

Niveau 3

Ex. 8 Étude d'une pompe

On souhaite gonfler à l'aide d'une pompe un ballon de football de volume $V_0 = 2,00 \text{ L}$ et initialement à la pression atmosphérique P_0 . La pompe est constituée d'un piston initialement enfoncé et d'une enceinte de volume $V = 0,10 \text{ L}$. On suppose que la pression extérieure vaut $P_0 = 1,013 \text{ bar}$ et que l'air est assimilé à un gaz parfait. Enfin, toutes les transformations sont supposées isothermes à $T_0 = 25,0 \text{ °C}$.

- 1) Calculer la pression dans le ballon de football après un aller-retour du piston.
- 2) Calculer le nombre d'aller-retour qu'il faut faire pour que la pression dans le ballon soit le double de la pression atmosphérique.

Solutions des exercices

Q.C.M.

Exercice 1

L'énergie interne d'une molécule gaz parfait est :

$$U = \frac{3}{2} \times 1 \times RT = \frac{3}{2} RT$$

La seule réponse juste est la réponse c).

a) L'enthalpie d'un gaz parfait diatomique est $H = \frac{7}{2} nRT$.

b) Dans un gaz parfait diatomique :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{7}{2} nR}{\frac{5}{2} nR} = \frac{7}{5}$$

c) L'équation d'état d'un gaz parfait diatomique est $PV = nRT$.

d) Dans un diagramme d'Amagat les isothermes sont des droites horizontales.

Exercice 2

a) Une phase condensée est en effet un système thermodynamique incompressible.

b) Pour une phase condensée, l'énergie interne est l'enthalpie valent :

$$U = C(T - T_0) + U(T_0)$$

$$H = C(T - T_0) + H(T_0)$$

Elles ne dépendent que de la température.

c) Pour une phase condensée (liquide ou solide) l'équation d'état est :

$$V = \text{cste.}$$

d) Pour une phase condensée, les capacités thermiques à volume et à pression constantes sont égales. On a :

$$C_v \approx C_p = C$$

Exercices niveau 1

Exercice 3

On considère un système thermodynamique (Σ) .

On suppose que la masse volumique ρ , l'enthalpie molaire H_m et l'énergie cinétique macroscopique $\mathcal{E}_{c \text{ macro}}$ prennent la même valeur en tout point du système. Si on scinde ce dernier en deux sans systèmes (Σ_1) et (Σ_2) , on a $\rho(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = \rho(\Sigma_1) = \rho(\Sigma_2)$.

$$H_m(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = H_m(\Sigma_1) = H_m(\Sigma_2).$$

$$\mathcal{E}_{c \text{ macro}}(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = \mathcal{E}_{c \text{ macro}}(\Sigma_1) = \mathcal{E}_{c \text{ macro}}(\Sigma_2).$$

Au final la masse volumique et l'enthalpie molaire sont des grandeurs intensives et l'énergie cinétique macroscopique est extensive.

Exercice 4

En utilisant directement la définition de la vitesse quadratique, on a :

$$U_{\text{He}}^* = \sqrt{\frac{3RT}{M(\text{He})}} \text{ avec } M(\text{He}) = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Ainsi } U_{\text{He}}^*(T_1) = 1\,580 \text{ ms}^{-1}$$

$$U_{\text{He}}^*(T_2) = 2\,230 \text{ ms}^{-1}$$



Ne pas oublier de mettre la masse molaire en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 5

1) La vitesse quadratique moyenne de l'Hélium est à la température T :

$$U_{\text{He}}^* = \sqrt{\frac{3RT}{M(\text{He})}}$$

La vitesse quadratique moyenne de l'Argon est à la température T :

$$U_{\text{Ar}}^* = \sqrt{\frac{3RT}{M(\text{Ar})}}$$

Lorsque l'équilibre thermique est atteint, on a :

$$\begin{aligned} \frac{U_{\text{He}}^*}{U_{\text{Ar}}^*} &= \frac{\sqrt{\frac{3RT}{M(\text{He})}}}{\sqrt{\frac{3RT}{M(\text{Ar})}}} = \sqrt{\frac{M(\text{Ar})}{M(\text{He})}} \\ \frac{U_{\text{He}}^*}{U_{\text{Ar}}^*} &= \sqrt{\frac{40}{4}} = 3,16 \end{aligned}$$

2) En utilisant directement la formule on a :

$$U_{\text{Ar}}^*(300 \text{ K}) = \sqrt{\frac{3RT}{M(\text{Ar})}} = 433 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

En utilisant la question précédente, il vient :

$$U_{\text{He}}^*(300 \text{ K}) = 1\,370 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Exercice 6

Sachant que dans une mole de Néon il y a N_A molécules de Néon, le volume propre de ces molécules est :

$$V = N_A \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right)$$

où $\frac{4}{3} \pi r^3$ est le volume d'une molécule de Néon assimilée à une sphère de rayon r . Ainsi : $V = 10 \text{ cm}^3$



À 0 °C, le volume molaire d'un gaz parfait est $V_m = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ainsi le covolume V est très petit devant le volume occupé par une mole de gaz parfait de Néon.

Exercice niveau 2

Exercice 7

1) En utilisant l'équation d'état des gaz parfaits pour les compartiments A et B, il vient :

$$P_A = n_A \frac{RT_A}{V_A} = 7,31 \text{ bar}$$

$$P_B = n_B \frac{RT_B}{V_B} = 1,22 \text{ bar}$$



Ne pas oublier de convertir le volume en m^3 .

2) • **Système** : {Paroi mobile de masse négligeable}

• **Référentiel** : terrestre supposé galiléen

• **Bilan des forces**

Force pressante du gaz A sur la paroi \vec{F}_A

Force pressante du gaz B sur la paroi \vec{F}_B

• **Principe fondamental de la statique**

$$\vec{F}_A + \vec{F}_B = 0.$$

$$\Rightarrow P_A \cdot 5 - P_B \cdot 5 = 0$$

$$\Rightarrow P_A = P_B$$

À l'équilibre, les pressions finales dans chaque compartiment sont égales. Il y a équilibre mécanique. Par ailleurs puisque la paroi mobile conduit parfaitement la chaleur, les températures finales dans les deux compartiments sont égales :

$$T_{A'} = T_{B'} = T_A = T_B$$

A.N. : $T_{A'} = T_{B'} = 293 \text{ K}$.

En utilisant la loi des gaz parfaits donne :

$$P_{A'} V_{A'} = n_A R T_{A'}$$

$$P_{B'} V_{B'} = n_B R T_{B'}$$

$$\text{D'où } \frac{V_{A'}}{V_{B'}} = \frac{n_A T_{A'} P_{B'}}{n_B T_{B'} P_{A'}}$$

$$\text{Sachant que } T_{A'} = T_{B'} \text{ et } P_{A'} = P_{B'}, \text{ il vient : } \frac{V_{A'}}{V_{B'}} = \frac{n_A}{n_B}$$

Enfin puisque le volume est constant, on a :

$$V_{A'} + V_{B'} = V_A + V_B$$

$$\Rightarrow \left(\frac{n_A}{n_B} + 1 \right) V_{B'} = V_A + V_B \text{ et } \left(1 + \frac{n_B}{n_A} \right) V_{A'} = V_A + V_B \Rightarrow V_{B'} = \frac{n_B}{n_A + n_B} (V_A + V_B)$$

A.N. : $V_{B'} = 0,75 \text{ L}$

$$V_{A'} = \frac{n_A}{n_A + n_B} (V_A + V_B)$$

A.N. : $V_{A'} = 2,25 \text{ L}$

Enfin :

$$P_{A'} = n_A \frac{RT_{A'}}{V_{A'}} \Rightarrow P_{A'} = 3,25 \text{ bar}$$

$$P_{B'} = n_B \frac{RT_{B'}}{V_{B'}} \Rightarrow P_{B'} = 3,25 \text{ bar}$$

Exercice niveau 3

Exercice 8

1) Initialement il y a n_0 moles d'air dans le ballon avec :

$$n_0 = \frac{P_0 V_0}{RT_0}$$

Après un aller-retour on apporte une quantité de matière n_1 qui vaut :

$$n_1 = \frac{P_0 V}{RT_0}$$

Après un aller-retour la pression P_1 dans le ballon vaut :

$$P_1 = \frac{(n_1 + n_0)RT_0}{V_0} = \left(\frac{P_0 V}{RT_0} + \frac{P_0 V_0}{RT_0} \right) \frac{RT_0}{V_0}$$

$$P_1 = P_0 \left(1 + \frac{V}{V_0} \right)$$

2) Le nombre n d'aller-retours qu'il faut faire pour que la pression dans le ballon soit le double de la pression atmosphérique est :

$$2 P_0 = P_n$$

où P_n est la pression dans le ballon après n aller-retours. Sachant que :

$$P_n = P_0 \left(1 + \frac{nV}{V_0} \right)$$

$$\text{On a } 2P_0 = P_0 \left(1 + \frac{nV}{V_0} \right) \Rightarrow n = \frac{V_0}{V} = 20$$