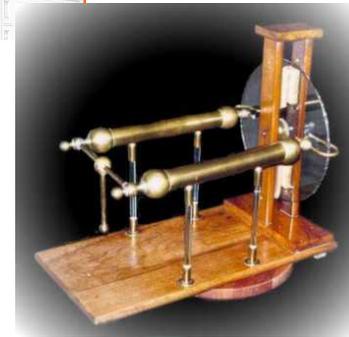
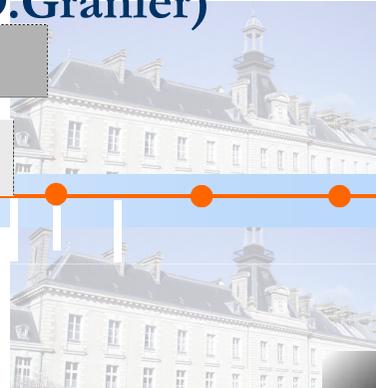




(O.Granier)



Du gaz parfait monoatomique aux fluides réels et aux phases condensées

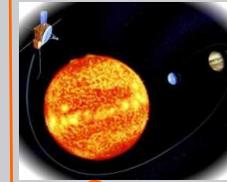


La thermodynamique ?



MACHINE A MOTIVER

Pour se remonter le moral, Zeno va à la fenêtre (A), relève le store (B), ce qui permet au soleil de faire fondre un bloc de glace (C). L'eau goutte dans la poêle (D) et à travers le trépan (E) tombe dans le seau (F). Sous le poids du seau, la corde (G) se tend, guidant le marteau (H) sur les ciseaux (I), ce qui coupe le fil (J) aidant le poids (K) à tomber dans les filets (L). La poignée du filet pivote contre la boule (M), ce qui fait tomber le cactus (N), qui perce le ballon rempli d'eau (O). L'eau douche le chat (P) qui bondit en avant, tirant sur le fil (Q) attaché au levier (R), ce qui amène la chaussure (S) à se balancer et à motiver brusquement Zeno.



La thermodynamique ?

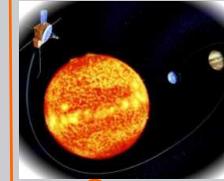
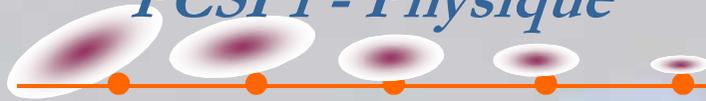
La thermodynamique est fondamentalement la science des transformations de l'énergie

Energie - Travail - Transfert thermique

Applications multiples :

Moteurs thermiques - centrales électriques - pompes à chaleur - fusion dans les étoiles - noyaux chauds - réchauffement des océans - dilatation des ponts - Evolution d'une bouteille thermos - changements d'états -

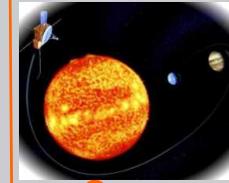
...



I - Bref historique

Bref historique :

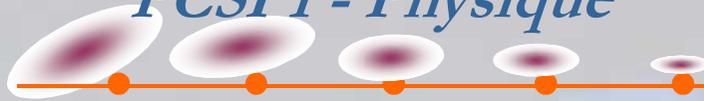
- Archimède (287 av J.C - 212 av JC) : précurseur des lois de la statique des fluides (principe d'Archimède)
- 17^{ème} siècle : apparition des premiers thermomètres (dilatation d'un fluide avec la température), principes de l'hydrostatique (Torricelli, Pascal), premières lois sur les gaz parfaits (Mariotte, Boyle).
- 18^{ème} siècle : distinction entre température (état d'un système) et chaleur (transfert thermique d'un système à un autre), définition de l'échelle Celsius, premières machines à vapeur (Watt, en 1780), hypothèse microscopique (existence d'une agitation thermique).
- 19^{ème} siècle : équation d'état du GP, échelle Kelvin de température, notion d'entropie, thermodynamique statistique.



20^{ème} siècle : axiomatique des principes de la thermodynamique, applications aux machines thermiques (moteurs, centrales thermiques, pompes à chaleurs, ...), thermodynamique chimique (thermochimie).

Quelques noms de physiciens :

Fahrenheit (1686 - 1736, allemand) - **Celsius** (1701 - 1744, suédois) -
Watt (1736 - 1819, écossais) - **Carnot** (1796 - 1841, français) -
Clapeyron (1799 - 1864, français) - **Joule** (1818 - 1889, anglais) -
Clausius (1822 - 1888, allemand) - **Thomson (Lord Kelvin)**, 1824 -
1907, anglais) - **Maxwell** (1831 - 1879, allemand) - **Van der Waals**
(1837 - 1923, hollandais) - **Boltzmann** (1844 - 1906, allemand) -



II - Les états de la matière

1 - Le corps pur :

Un corps pur est un constituant unique caractérisé par une formule chimique définie :

Corps pur simple : He, Fe (monoatomique) ou O₂, Br₂ (polyatomique)

Corps pur composé : H₂O, NaCl, CO₂ (plusieurs types d'éléments)

2 - La phase solide :

C'est un état compact : les mouvements possibles des atomes du solide sont de faibles amplitudes.

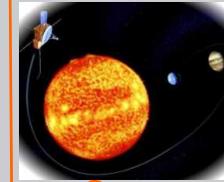
On distingue les solides :



- ❖ **crystallin** : les atomes se disposent dans une structure ordonnée à trois dimensions, qui se répète un très grand nombre de fois dans chaque direction.
- ❖ **amorphe** : les atomes ne sont pas disposés de manière ordonnée et répétitive (le caoutchouc, les plastiques).
- ❖ **quasi-cristallin** : les atomes sont disposés dans une configuration ordonnée à 3 dimensions mais qui néanmoins ne se répète pas avec une périodicité régulière (les polymères, par exemple).
- ❖ **composite** : un solide composite (bois, béton, fibres de verre) est composé de plusieurs matériaux différents liés ensemble.

Les distances inter-particules étant faibles, les forces d'interaction sont importantes, ce qui assure à l'édifice **cohésion et rigidité**.

Les solides ont un volume propre et ne peuvent s'écouler.



3 - La phase liquide :

Le liquide reste un état compact mais désordonné ; les molécules deviennent faiblement liées (plus que dans un gaz néanmoins).

Le liquide a un volume limité mais n'a pas de forme propre (il épouse la forme de son contenant).

4 - La phase gazeuse :

L'état gazeux est un état dispersé et désordonné.

Les particules n'interagissent pratiquement plus et se déplacent de manière désordonnée (soumise à l'agitation thermique).

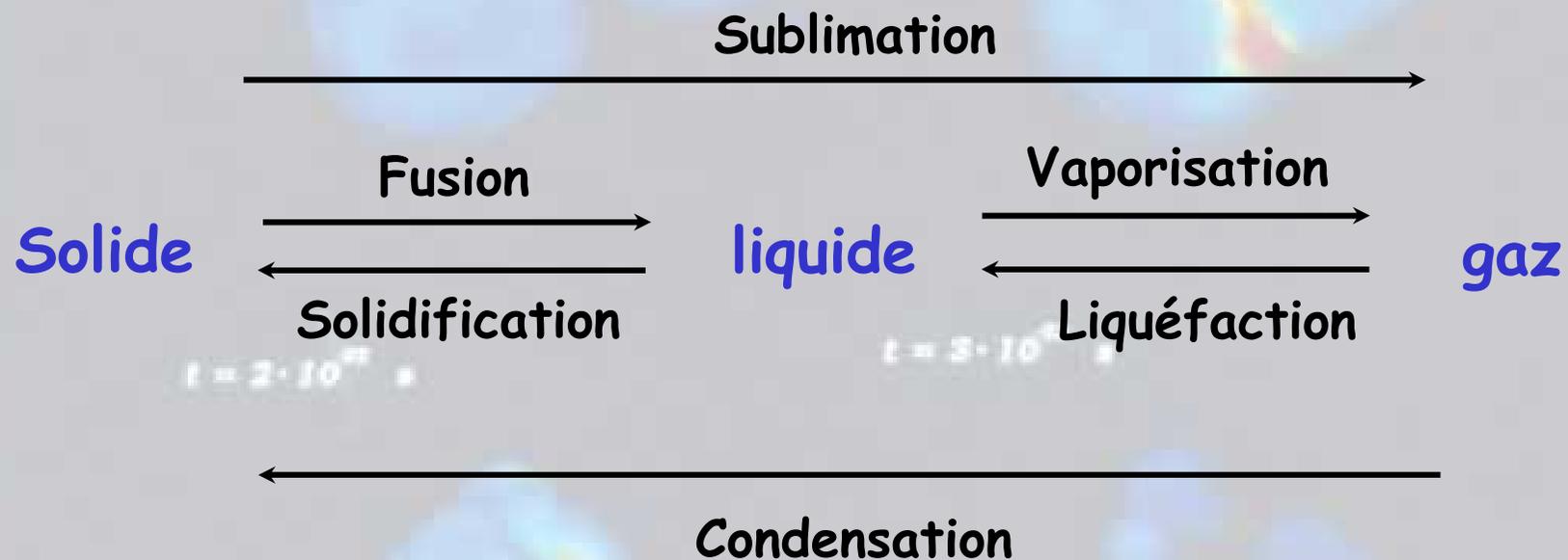
La dilatation et la compressibilité des gaz sont importantes.

Un gaz diffuse dans tout l'espace qui lui est offert et n'a pas de forme propre.



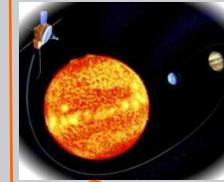


5 - Changements de phase :



L'état condensé : l'état solide et l'état liquide.

L'état fluide : l'état liquide et l'état gazeux.



III - Echelles d'étude

1 - Echelle macroscopique :

L'échelle macroscopique correspond au domaine observable expérimentalement.

L'état d'un gaz sera défini par des grandeurs mesurables expérimentalement (température, pression, volume, quantité de matière n).

2 - Echelle microscopique :

L'échelle microscopique correspond aux particules élémentaires, c'est-à-dire dans le cas d'un gaz aux diverses molécules.

L'état d'un gaz nécessite la connaissance des positions et des vitesses de N particules (N de l'ordre du nombre d'Avogadro, $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$!)



3 - Echelle mésoscopique :

L'échelle mésoscopique est l'échelle intermédiaire entre celle de la mole (échelle macroscopique) et celle de la molécule (échelle microscopique).

Exemple : la masse volumique

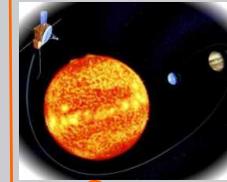


Volume $d\tau$ (autour de M) : petit vis-à-vis du volume occupé par tout le corps, mais grand par rapport à la taille d'une molécule.

On note dm la masse de ce volume élémentaire. La masse volumique au point M est alors :

$$\rho(M) = \frac{dm}{d\tau}$$

Au niveau macroscopique, on définirait une valeur moyenne ; au niveau microscopique, on obtiendrait des valeurs discontinues.



IV - Un modèle de gaz : le gaz parfait (macroscopique)

1 - Le modèle du gaz parfait macroscopique :

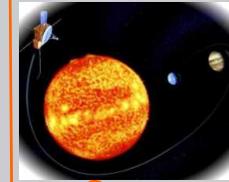
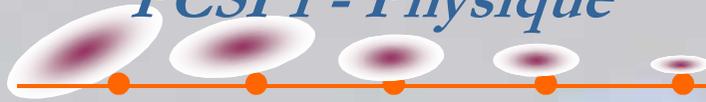
A l'échelle macroscopique : un gaz parfait est un gaz (réel !) étudié à faibles pression (inférieure à quelques bars, 1 bar = la pression atmosphérique normale).

Un gaz est caractérisé par des paramètres macroscopiques mesurables à notre échelle : volume V , pression P , température T (en Kelvin) ou t (en $^{\circ}C$) et la quantité de matière n . Ces paramètres sont appelées « variables d'état ».

Elles sont définies à « l'équilibre thermodynamique » du gaz.

Relation entre T (échelle Kelvin) et t (échelle Celsius) :

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273,15$$



Unités de pression : dans le SI, l'unité est le Pa (Pascal). On utilise :

Le bar :

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

L'atmosphère :

$$1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

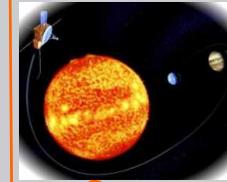
Le cm de mercure :

$$76 \text{ cm Hg} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Le torr :

$$1 \text{ torr} = 1 \text{ mm Hg}$$

Unités pour le volume : le m^3 (et non le litre : $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$)



2 - Equation d'état du gaz parfait :

Une relation entre variables d'état d'un système, à l'équilibre thermodynamique, est appelée « **équation d'état** ».

Expérimentalement, différentes expériences (réalisées au 18^{ème} et 19^{ème} siècles) ont montré que :

$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT$$

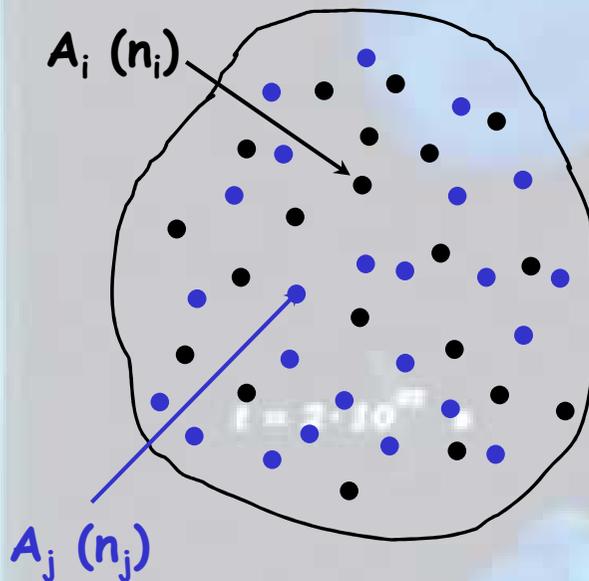
M est la masse molaire du gaz et m sa masse contenue dans le volume V ; R désigne la constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Applications : volume molaire dans les CNTP (0°C et 1 atm) : 22,4 L

Loi d'Avogadro-Ampère (1810) : le volume d'une mole de gaz est le même pour tous les GP (dans les mêmes conditions de pression et de température).



3 - Mélange de gaz parfaits :



Mélange de gaz A_i (n_i), à la température T et occupant le volume V . On note P la pression totale.

Le mélange se comporte comme un gaz parfait :

$$PV = \left(\sum_i n_i \right) RT = nRT \quad (n = \sum_i n_i)$$

On remarque que :

$$P = \left(\sum_i n_i \right) \frac{RT}{V} = \sum_i \left(n_i \frac{RT}{V} \right) = \sum_i P_i$$

$P_i = n_i \frac{RT}{V}$ est la pression partielle exercée par le gaz A_i (pression qu'il exercerait s'il était seul dans le volume V à la température du mélange).



Soit $x_i = \frac{n_i}{n}$ la fraction molaire du gaz A_i dans le mélange :

$$P_i = n_i \frac{RT}{V} = n_i \frac{P}{n} = x_i P \quad ; \quad \boxed{P_i = x_i P}$$

La masse molaire M du mélange est définie par :

$$M = \sum_i x_i M_i$$

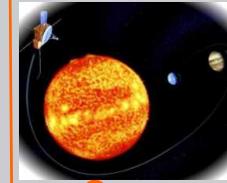
Exemple : la composition moyenne de l'air étant :

Diazote : 76,9% ; dioxygène : 20,7% ; vapeur d'eau : 1,4%

et autres gaz : 1,0% (Argon, CO_2 , ...), la masse molaire de l'air est :

$$M_{air} = 0,769M_{N_2} + 0,207M_{O_2} + 0,014M_{H_2O} + 0,01M_{Ar}$$

$$M_{air} \approx 29 \text{ g.mol}^{-1}$$



4 - Densité d'un gaz parfait par rapport à l'air :

On appelle densité d'un gaz par rapport à l'air (par analogie avec la densité d'un liquide ou d'un solide par rapport à l'eau) :

$$d = \left(\frac{\text{masse d'un volume } V \text{ de gaz}}{\text{masse du même volume } V \text{ d'air}} \right)_{T, P \text{ identiques}}$$

$$l = 2 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$l = 3 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$d = \left(\frac{M \frac{PV}{RT}}{M_{\text{air}} \frac{PV}{RT}} \right)$$

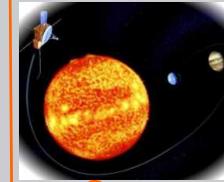
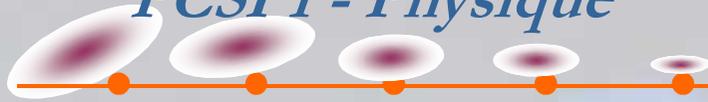
;

$$d = \frac{M}{M_{\text{air}}} = \frac{M}{29}$$

(M en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Note : la masse volumique d'un GP est donnée par :

$$\mu = \frac{m}{V} = \frac{P}{RT} M$$



5 - Propriétés thermoélastiques d'un GP :

Les propriétés thermoélastiques d'un gaz sont caractérisées par les coefficients suivants :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{Coefficient de dilatation à pression constante}$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \text{Coefficient d'augmentation de pression à volume constant.}$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \text{Coefficient de compressibilité isotherme.}$$

Ces coefficients α , β et χ_T des **paramètres intensifs** (ils ne dépendent pas du nombre de moles n , contrairement aux **paramètres extensifs**).



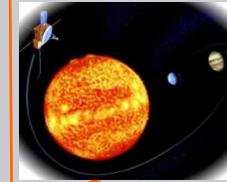
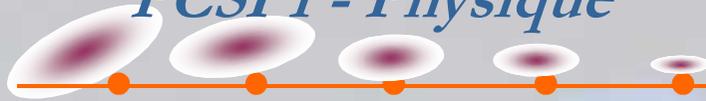
Pour un gaz parfait :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T}$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T}$$

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

Remarque : $\alpha = P\beta\chi_T$ (relation qui se généralise)



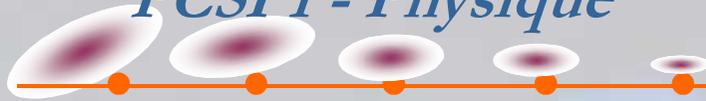
Applications : la relation suivante est admise :

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

Lorsque la température et la pression varient faiblement (de dT et de dP), la variation de volume correspondante s'écrit :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = (\alpha V) dT - (V\chi_T) dP$$

$$\frac{dV}{V} = d(\ln V) = \alpha dT - \chi_T dP$$



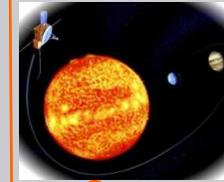
On fait de même pour déterminer des variations élémentaires de pression et de température :

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV = (\beta P) dT - \left(\frac{1}{V\chi_T} \right) dV$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP = \left(\frac{1}{V\alpha} \right) dV + \left(\frac{1}{P\beta} \right) dP$$

Exemple : (exercice n°3, faible variation de volume)

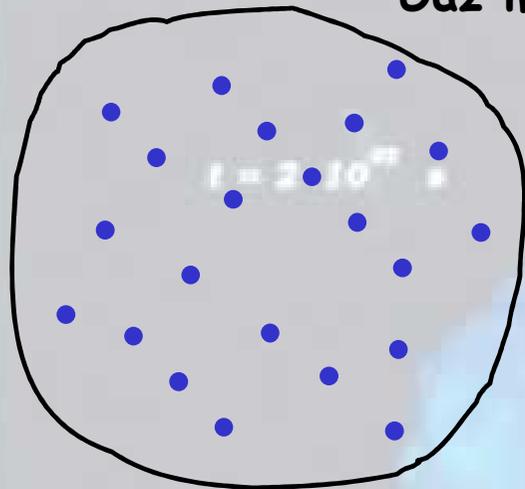
Calculer la variation de volume ΔV de 4 moles de GP sous une pression constante de 5 bars à une température de 300 K lorsque la température augmente de 0,01 K et la pression de 1000 Pa.



V - Théorie cinétique du gaz parfait monoatomique (modèle microscopique)

1 - Le modèle cinétique du gaz parfait monoatomique :

Gaz monoatomique (Ar, He, H,...)



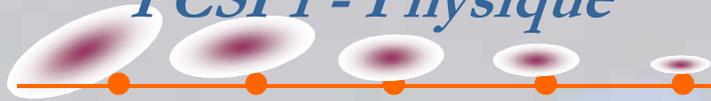
Volume V ,
température T ,
pression P

n : nombre de moles

N : nombre total de particules dans le volume V

n^* : densité particulaire (nombre de particules par unité de volume) :

$$n^* = \frac{N}{V} \quad ; \quad N = n N_{Avogadro}$$



Hypothèses :

- Les particules ont un mouvement incessant (agitation thermique)
- Les particules n'interagissent pas entre elles mais seulement avec la paroi lors de chocs avec celle-ci. Elles sont ponctuelles.
- Les vitesses des particules sont distribuées selon une loi statistique appelée loi de distribution de Maxwell - Boltzmann. La distribution des vitesses des particules est **homogène** (indépendante du point où l'on se place) et **isotrope** (indépendante de la direction choisie).
- La densité particulaire est la même en tout point du récipient (répartition homogène des particules)

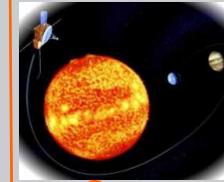
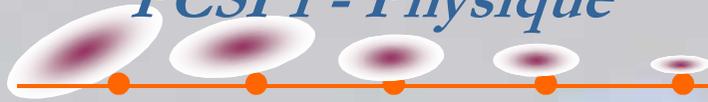


2 - La répartition des vitesses de Maxwell - Boltzmann :

Voir DM

$$t = 2 \cdot 10^{22} \text{ s}$$

$$t = 3 \cdot 10^{22} \text{ s}$$



3 - Calcul de la pression cinétique :

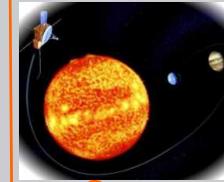
Dans la suite, on choisit un modèle simple (simpliste !) de loi de répartition des vitesses moléculaires :

- Les particules (de masse m) ont toutes la même vitesse (en norme), notée v .

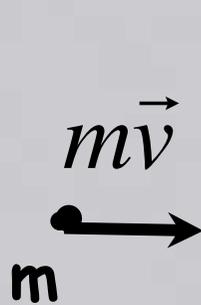
- Les particules ne peuvent se diriger que dans trois directions (Ox , Oy et Oz) et donc six sens.

La pression cinétique P résulte des chocs incessants des particules contre la paroi.

A l'échelle particulaire, ces **chocs sont élastiques** (conservations de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique).



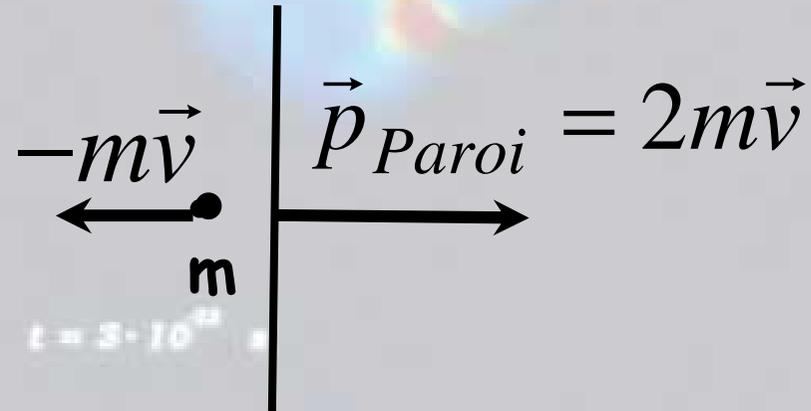
A l'échelle particulaire, ces **chocs sont élastiques** (conservations de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique).



$t = 2 \cdot 10^{-22}$

Paroi de surface S

Avant le choc



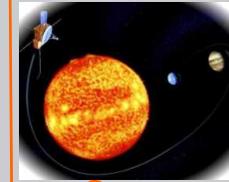
$t = 3 \cdot 10^{-22}$

Paroi de surface S

Après le choc

La quantité de mouvement acquise par la paroi lors d'un choc est (conservation de la quantité de mouvement) :

$$m\vec{v} = -m\vec{v} + \vec{p}_{Paroi} \quad ; \quad \vec{p}_{Paroi} = 2m\vec{v}$$



Pendant l'intervalle de temps dt , la force subie par la paroi est :

$$\vec{f} = \frac{d\vec{p}_{Paroi}}{dt}$$

Où $d\vec{p}_{Paroi}$ est la quantité de mouvement reçue par la paroi lors des chocs de particules tombant sur la paroi pendant dt .

Si dN désigne le nombre de particules qui choquent la paroi pendant l'intervalle de temps dt , alors :

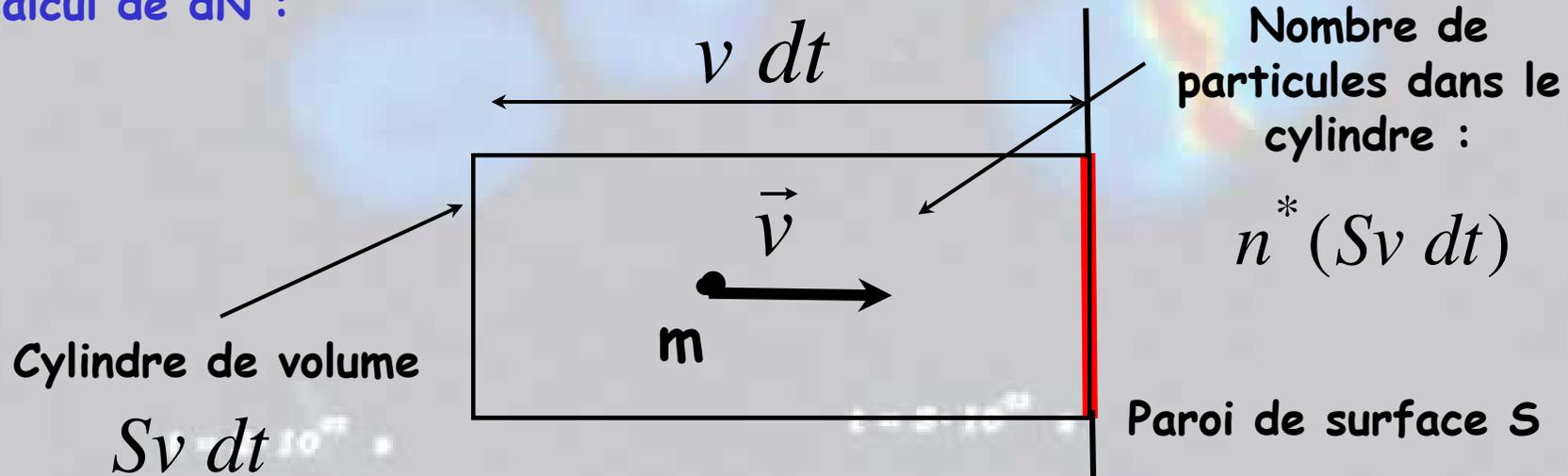
$$d\vec{p}_{Paroi} = (2m\vec{v}) dN \quad \text{et} \quad \vec{f} = \frac{d\vec{p}_{Paroi}}{dt} = \frac{(2m\vec{v}) dN}{dt}$$

La **pression cinétique P** est ensuite :

$$P = \frac{f}{S} = 2mv \frac{dN}{Sdt}$$

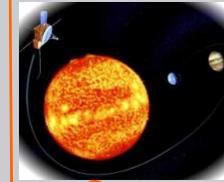


Calcul de dN :



$$dN = \frac{1}{6} n^* (Sv dt)$$

Les particules ont « une chance sur six »
de se diriger vers la paroi.



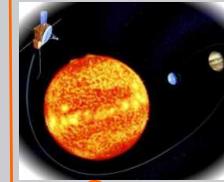
On en déduit la **pression cinétique P** :

$$P = \frac{f}{S} = 2mv \frac{dN}{Sdt} \quad ; \quad P = 2mv \frac{n^* v}{6}$$

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

Un calcul plus réaliste, prenant en compte la distribution de Maxwell-Boltzmann conduit à un résultat comparable, à condition de remplacer v par la **vitesse quadratique u** :

$$v = \langle \text{module } v \rangle \quad ; \quad u = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \quad ; \quad \boxed{P = \frac{1}{3} n^* m u^2}$$



4 - Lien avec le modèle macroscopique du gaz parfait :

Sachant que $n^* = \frac{N}{V}$, il vient :

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m u^2$$

Cette équation est à comparer à l'équation d'état macroscopique d'un GP :

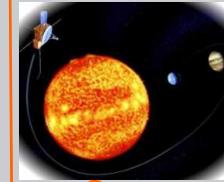
$$PV = nRT$$

Or :

$$n = \frac{N}{N_{\text{Avogadro}}} \quad \text{donc} \quad P = \frac{N}{N_{\text{Avogadro}}} \frac{RT}{V}$$

D'où :

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m u^2 = \frac{N}{N_{\text{Avogadro}}} \frac{RT}{V}$$



On en déduit ainsi l'expression de la vitesse quadratique u en fonction de la température absolue T :

$$u^2 = 3 \frac{R}{N_{\text{Avogadro}}} \frac{T}{m} = 3 \frac{RT}{M} \quad (M : \text{masse molaire})$$

On note :

$$k = \frac{R}{N_{\text{Avogadro}}} \quad (\text{Constante de Boltzmann, } k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1})$$

$$u^2 = 3 \frac{kT}{m}$$

Enfinement :

$$u = \sqrt{3 \frac{RT}{M}} = \sqrt{3 \frac{kT}{m}}$$



Applications numériques :

Dans le cas de l'hélium, par exemple : $T = 300 \text{ K}$; $M_{\text{He}} = 4 \text{ g.mol}^{-1}$

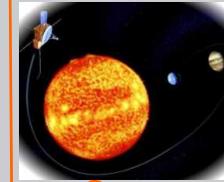
$$u_{\text{He}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{He}}}} = 1368 \text{ m.s}^{-1}$$

Pour l'Argon, de masse molaire M_{Ar} :

$$u_{\text{Ar}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{Ar}}}} = \sqrt{\frac{M_{\text{He}}}{M_{\text{Ar}}}} u_{\text{He}} = 432 \text{ m.s}^{-1}$$

A une température $T' = 1000 \text{ K}$:

$$u'_{\text{He}} = \sqrt{\frac{T'}{T}} u_{\text{He}} = 2497 \text{ m.s}^{-1}$$



5 - Interprétation cinétique de la température :

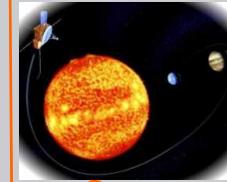
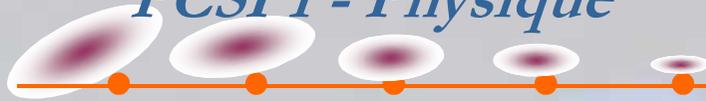
L'énergie cinétique moyenne d'une particule, notée $\langle e_c \rangle$, s'exprime en fonction de la température T :

$$\langle e_c \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} kT \quad \boxed{\langle e_c \rangle = \frac{3}{2} kT}$$

La température est une **mesure de l'agitation thermique** des particules.

Il est commode, parfois, d'exprimer une température T en eV, keV ou encore MeV (qui sont des unités énergétiques) : la correspondance entre T en eV et T en K s'obtient à partir de la relation précédente. Ainsi, si T vaut 100 eV, alors, en K :

$$T = \frac{2}{3} \frac{1}{k} \langle e_c \rangle = \frac{2}{3} \frac{1}{1,38 \cdot 10^{-23}} 100 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 7,7 \cdot 10^5 \text{ K}$$



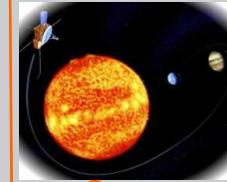
6 - L'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique :

Puisque l'on néglige les forces d'interaction mutuelle entre particules, **l'énergie potentielle d'interaction mutuelle** (définie en mécanique, dans le cas de deux corps en interaction) est nulle.

Dans le référentiel du laboratoire (dans lequel le récipient contenant le gaz est supposé immobile), l'énergie mécanique du système de N particules est appelée « **Energie interne** » et notée U . Elle vaut :

$$U = N \langle e_c \rangle = \frac{3}{2} kNT$$

Elle représente l'énergie contenue à l'intérieur du récipient, due à l'agitation thermique (d'où le nom d'énergie interne).



Avec $k = \frac{R}{N_{\text{Avogadro}}}$ et $N = nN_{\text{Avogadro}}$, il vient :

$$U = \frac{3}{2} (nN_{\text{Avogadro}}) \frac{R}{N_{\text{Avogadro}}} T = \frac{3}{2} nRT = n \left(\frac{3}{2} RT \right)$$

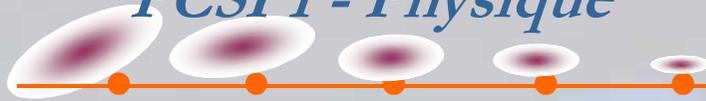
$$U = \frac{3}{2} nRT$$

$$U_{\text{mol}} = \frac{3}{2} RT$$

A $T = 300 \text{ K}$:

$$U_{\text{mol}} = \frac{3}{2} RT = 3740 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(valeur importante mais pas directement et entièrement disponible)



7 - Cas d'un gaz parfait diatomique :

Nous admettrons que, pour un gaz parfait diatomique, l'équation d'état est identique à celle d'un gaz parfait monoatomique.

Par contre, la molécule pouvant osciller autour de sa position moyenne d'équilibre, l'énergie interne contient des termes supplémentaires.

Deux « **degrés de libertés** » supplémentaires apparaissent et l'énergie interne vaut (aux températures usuelles que l'on considère) :

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

$$U_{mol} = \frac{5}{2} RT$$



VI - Les gaz réels

1 - Quelques mesures expérimentales :

L'énergie interne d'un gaz dépend de la pression :

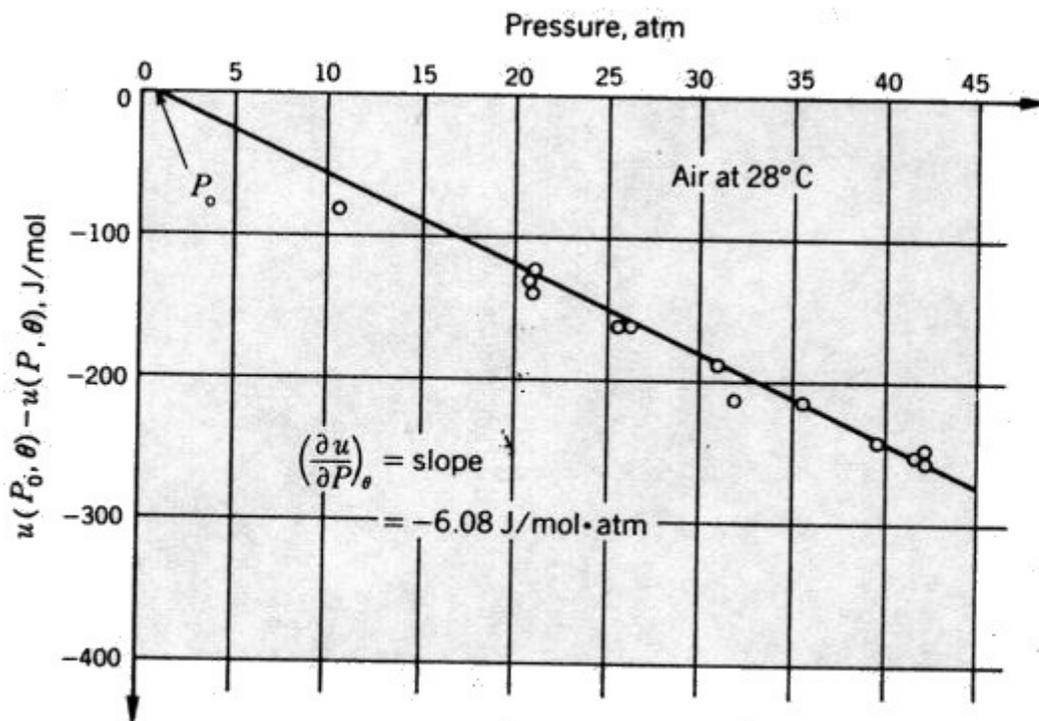


Figure 5-4 Dependence of internal energy of a gas on pressure. One atmosphere equals 101.3 kPa.

Cas de l'air à $\theta = 28^\circ\text{C}$

$$P_0 = 1 \text{ atm}$$

On a tracé, en fonction de θ :

$$U(P_0, \theta) - U(P, \theta)$$

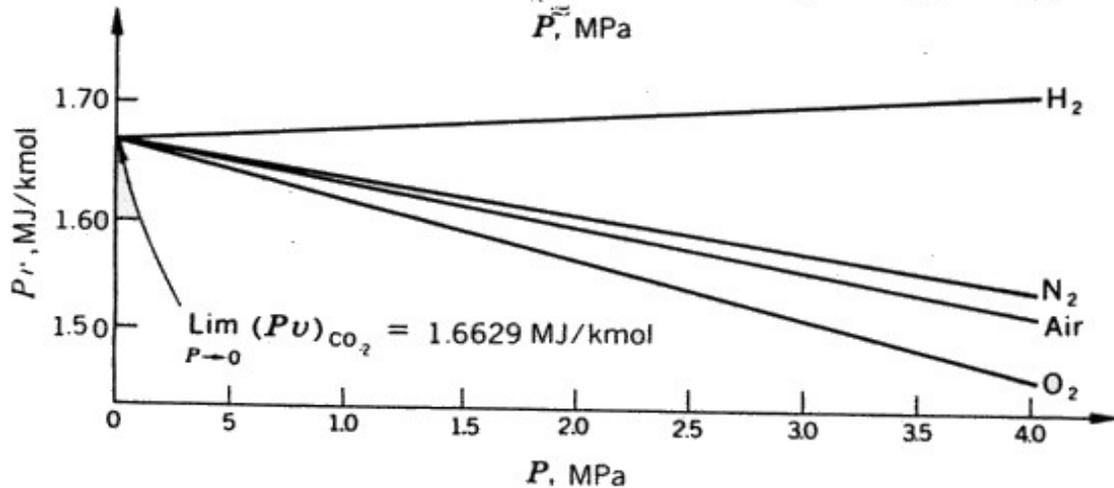
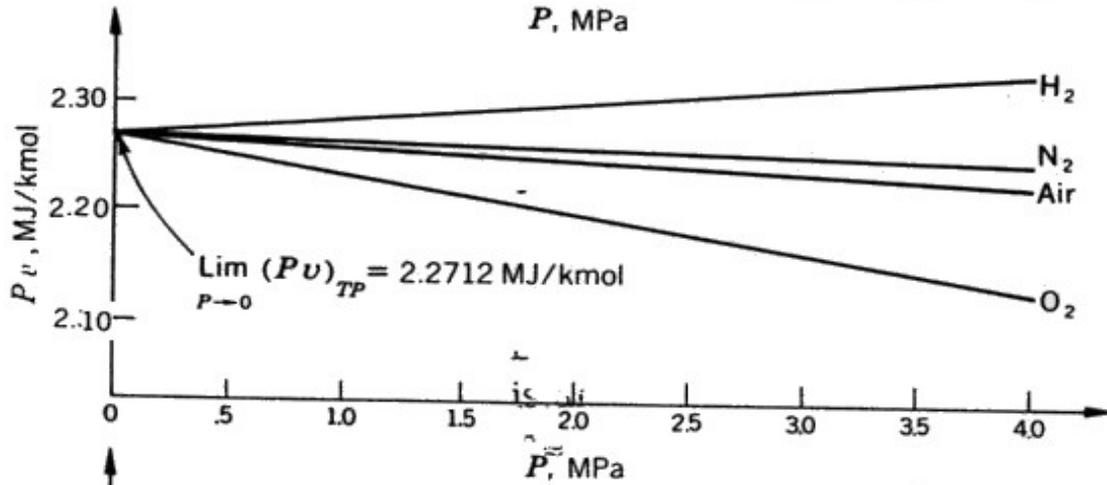
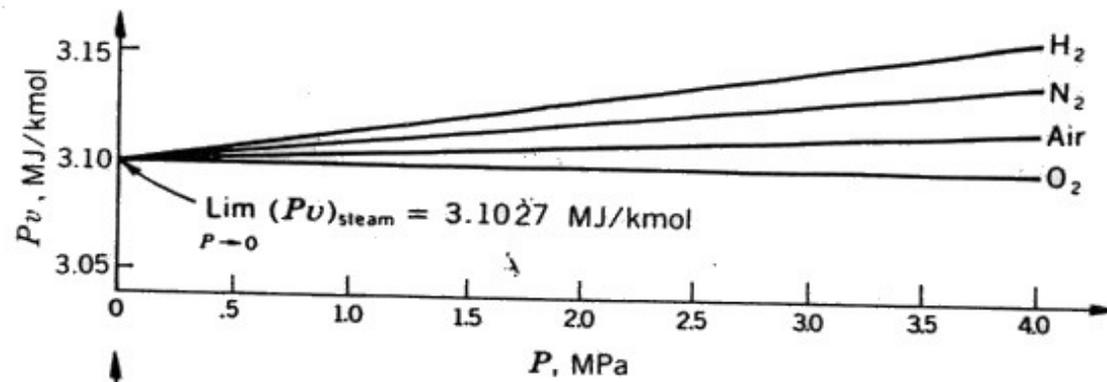
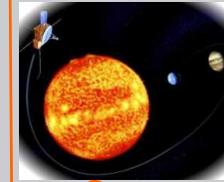
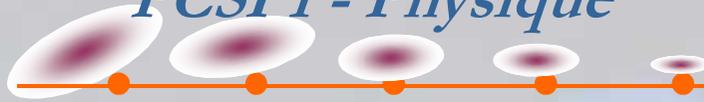


Figure 5-1 Fundamental property of gases is that $\lim_{P \rightarrow 0} (Pv)_\theta$ is independent of the nature of the gas and depends only on θ .



2 - Terme correctif de volume :

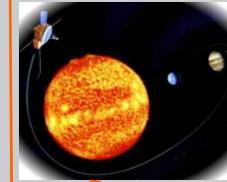
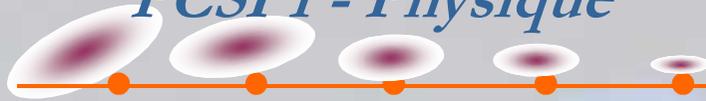
Les particules ont une certaine taille ; si on les suppose sphériques de rayon r , leur volume vaut :

$$V_{part} = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (r \approx 100 \text{ nm})$$

Soit une mole de gaz enfermée dans un récipient de volume V , à la pression P et la température T .

Le volume réellement accessible aux molécules est de l'ordre de $V - b$, où b (appelé **covolume molaire**) correspond au volume qu'occuperaient les molécules si elles étaient entassées (comprimées) les unes contre les autres.

$$b \approx N_{Avogadro} V_{part} = N_{Avogadro} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right)$$

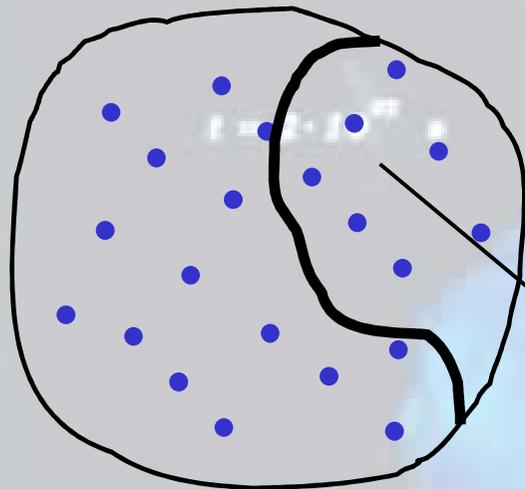


L'équation d'état du gaz peut alors s'écrire (pour une mole) :

$$P(V-b) = RT$$

(Equation d'état de Clausius)

Comment écrire cette équation d'état pour n moles de gaz ?



Volume V ,
température T ,
pression P , n moles

Il faut se ramener à une mole (pour laquelle on connaît l'équation d'état) ;

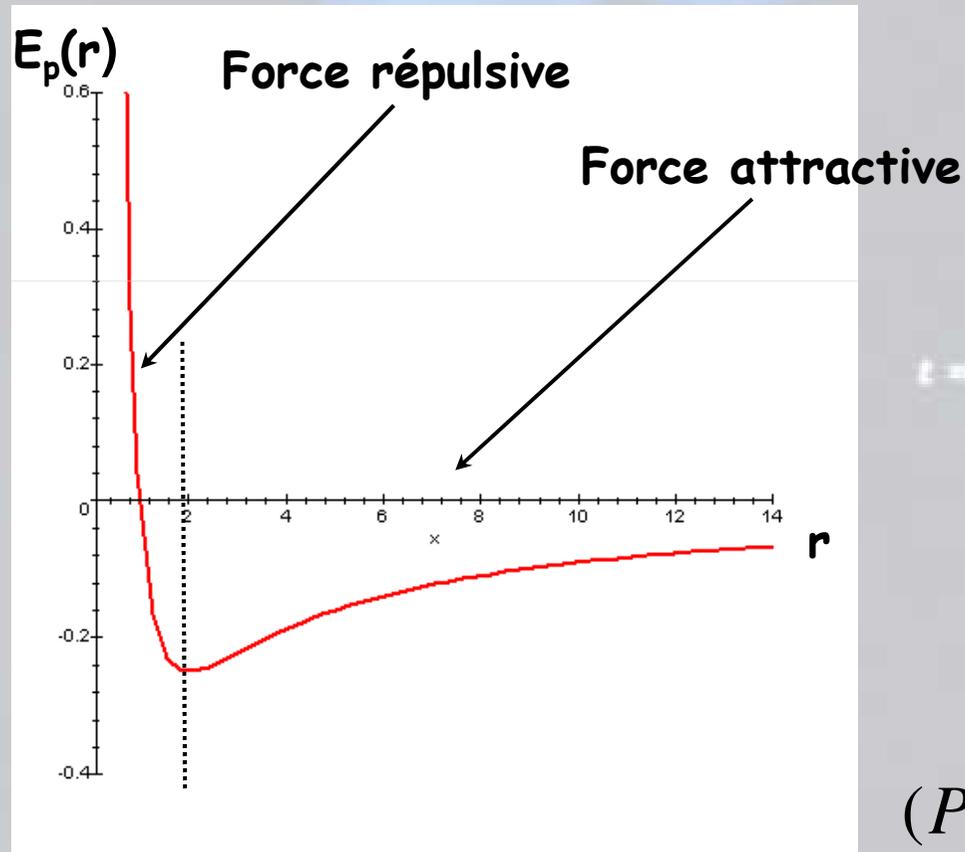
$$P\left(\frac{V}{n} - b\right) = RT \quad \text{soit} \quad P(V - nb) = nRT$$

Volume V/n ,
température T ,
pression P , 1 mole

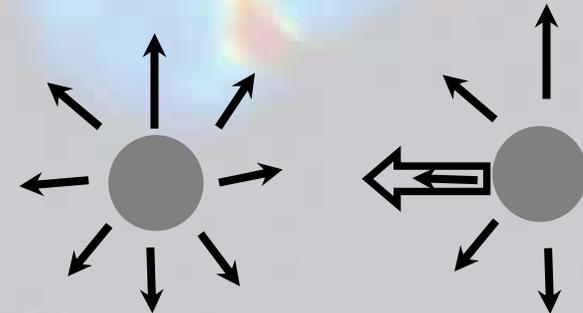
Le covolume est
multiplié par le
nombre de moles n



3 - Les forces intermoléculaires :

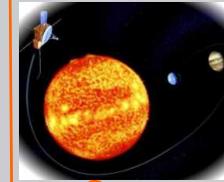


$t = 3 \cdot 10^{-12}$ s



Explication qualitative du terme correctif π de pression (pression interne)

$$(P + \Pi)(V - b) = RT \quad (1 \text{ mole})$$



4 - L'équation d'état de Van der Waals :

Van der Waals (physicien hollandais, 1837 - 1923) a proposé une équation d'état qui prend en compte à la fois le volume des particules et l'existence de forces intermoléculaires en moyenne attractives (à longue distance).

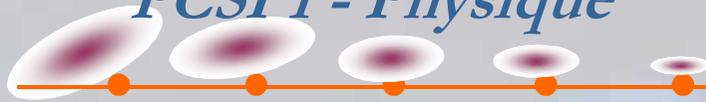
C'est une équation d'état phénoménologique (basée sur l'expérience), qui s'écrit (pour une mole de gaz) :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1 \text{ mole})$$

a et b sont des constantes caractéristiques du gaz.

Pour n moles, on a (même méthode que pour le gaz de Clausius) :

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



Energie interne d'un gaz de Van der Waals monoatomique (pour une mole) :

$$U(T, V) = \frac{3}{2} RT - \frac{a}{V}$$

5 - D'autres équations d'état :

Equation d'état de Dieterici (pour une mole) :

$$P e^{\frac{a}{RTV}} (V - b) = RT$$

Equation d'état de Berthelot (pour une mole) :

$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT$$

Remarque : pour a et b nuls (ou à faible pression et grand volume), on retrouve bien évidemment l'équation d'état du GP.



6 - Développements du viriel d'une équation d'état :

On effectue un développement limité du produit PV selon $1 / V$:

$$PV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \frac{E}{V^4} + \frac{F}{V^5} + \dots \right) \quad (1 \text{ mole})$$

Table 5-1 Virial coefficients for nitrogen

$T,$ K	$B,$ $\frac{10^{-3} \text{ m}^3}{\text{kmol}}$	$C,$ $\frac{10^{-4} \text{ m}^6}{\text{kmol}^2}$	$D,$ $\frac{10^{-5} \text{ m}^9}{\text{kmol}^3}$	$E,$ $\frac{10^{-6} \text{ m}^{12}}{\text{kmol}^4}$	$F,$ $\frac{10^{-7} \text{ m}^{15}}{\text{kmol}^5}$
80	-250.80	210	-2000		
90	-200.50	135	-1000		
100	-162.10	85	-600		
110	-131.80	65	-200		
120	-114.62	48	-27		
150	-71.16	22	13	-12.3	4.1
200	-34.33	12	14	-11.8	3.6
273	-9.50	8.2	16	-7.5	-1.6



Le plus souvent, on se limite au 1^{er} ou au 2^{ème} ordre :

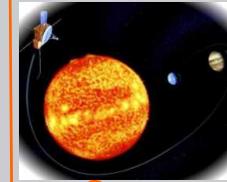
$$PV = RT \left(1 + \frac{B}{V} \right) \quad \text{ou} \quad PV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} \right)$$

Exemple (développement du viriel de l'équation d'état de Van der Waals) :

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad \text{soit} \quad P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$PV = \frac{RT}{\left(1 - \frac{b}{V} \right)} - \frac{a}{V}$$

$$PV = RT \left(1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} \right) - \frac{a}{V} = RT \left[1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{V} + \frac{b^2}{V^2} \right]$$



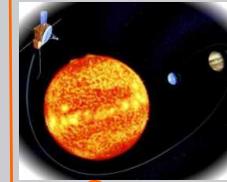
On peut également effectuer un développement limité selon les puissances de la pression P :

$$PV = RT \left(1 + B' P + C' P^2 + D' P^3 + \dots \right) \quad (1 \text{ mole})$$

Exercice n°9 : gaz de Dieterici.

$$t = 2 \cdot 10^{22} \text{ s}$$

$$t = 3 \cdot 10^{22} \text{ s}$$



VII - Les phases condensées

1 - Quelques ordres de grandeurs :

On appelle **phase condensée** la phase liquide ou la phase solide.

Les liquides et les solides sont beaucoup plus denses que les gaz. Dans les conditions usuelles, par exemple :

$$\mu_{air} \approx 1,29 \text{ kg.m}^{-3} \quad ; \quad \mu_{eau \text{ liquide}} = 10^3 \text{ kg.m}^{-3} \quad ; \quad \mu_{cuivre} = 8,9.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

Les liquides et les solides sont peu dilatables et très peu compressibles:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\alpha_{gaz} \approx \frac{1}{T} \approx 3.10^{-3} \text{ K}^{-1} \quad ; \quad \alpha_{eau \text{ liquide}} = 2.10^{-4} \text{ K}^{-1} \quad ; \quad \alpha_{cuivre} = 1,7.10^{-5} \text{ K}^{-1}$$



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

$$\chi_{T, \text{gaz}} \approx \frac{1}{P} \approx 10^{-5} \text{ Pa}^{-1} \quad ; \quad \chi_{T, \text{eau liquide}} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1} \quad ; \quad \chi_{T, \text{cuivre}} = 0,7 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$$

2 - Lien entre la compressibilité et la masse volumique :

Par définition :

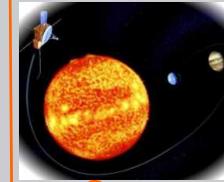
$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \text{et} \quad \mu = \frac{m}{V}$$

Par conséquent :

$$\chi_T = -\frac{1}{(m/\mu)} \left(\frac{\partial(m/\mu)}{\partial P} \right)_T = -\frac{\mu}{m} \left(-m \frac{1}{\mu^2} \left(\frac{\partial(\mu)}{\partial P} \right)_T \right)$$

D'où :

$$\chi_T = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T$$



3 - Applications : (exercice n°10)

Du benzène liquide subit à 10°C une compression isotherme de la pression atmosphérique P_0 à la pression P_1 .

Que vaut P_1 si le volume du benzène a diminué de 2% ?

Le coefficient de compressibilité isotherme du benzène liquide vaut :

$$\chi_T = 9,3 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$$

A température constante : $\chi_T = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP}$ soit $\frac{dV}{V} = -\chi_T dP$

$$\int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -\chi_T (P_f - P_i) \quad \text{donc} \quad \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = -\chi_T (P_f - P_i)$$



On pose :

$$V_f = V_i - \Delta V \quad \text{avec} \quad \frac{\Delta V}{V_i} = 2\%$$

Alors :

$$\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = \ln\left(\frac{V_i - \Delta V}{V_i}\right) = \ln\left(1 - \frac{\Delta V}{V_i}\right) \approx -\frac{\Delta V}{V_i} \quad (\ln(1+x) \approx x, x \ll 1)$$

Finalemment :

$$\frac{\Delta V}{V_i} = \chi_T (P_f - P_i) \quad \text{soit} \quad P_f = P_i + \frac{1}{\chi_T} \frac{\Delta V}{V_i}$$

AN :

$$P_f = 10^5 + \frac{1}{9,3 \cdot 10^{-10}} (0,02) \approx 216 \text{ bars}$$