

# V - Gaz parfait et gaz de van der Waals

Prof. Cécile Hébert

16 mars 2025

## Plan du cours

- I - Introduction
- II - Premier principe
- III - Second principe
- IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres
- V - Gaz parfait et gaz de van der Waals ; théorie cinétique des gaz
- VI - Changement d'états
- VII - Machines thermiques
- VIII - Thermochimie
- IX - Transport
- X - Physique statistique

1. Détermination expérimentale de la loi des GP
2. Energie interne et enthalpie d'un Gaz parfait
3. Théorie cinétique du gaz parfait de Maxwell
4. Capacité calorifique des gaz parfaits et des solides
5. Loi de Dalton
6. Au delà du gaz parfait : van der Waals
7. Isothermes en coordonnées réduites

## 1. Détermination expérimentale de la loi des gaz parfaits

Observations historiques sur les comportements des gaz.

Un paramètre parmi (p,V,T) est maintenu constant, on mesure l'évolution relative des deux autres.

### 1662/1676 Loi de Boyle-Mariotte

$$pV = \text{cte} \quad @ \quad T = \text{cte}$$

### 1787 Loi de Charles

$$\Delta p \propto \Delta T \quad @ \quad V = \text{cte}$$

## 1802 Loi de Gay-Lussac

$$\Delta V \propto \Delta T \quad @ \quad p = cte$$

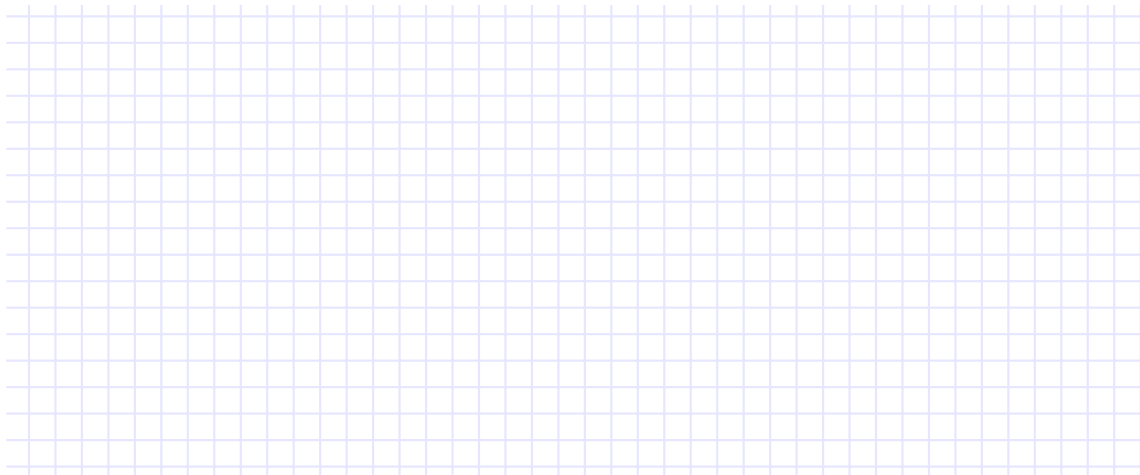
## 1811 Loi d'Avogadro

$$N = cte \quad @ \quad p, V, T = cte, \text{ quel que soit le gaz!}$$

Corollaire, dans les conditions standard de température et de pression, 0°C et 1 atm le volume d'une mole est *indépendant du gaz* et vaut 22.4 litres

## Température et zéro absolu

Expérience : variation de la pression pour une variation de  $T$  à  $V = \text{cte}$



En prenant une nouvelle origine pour la température, décalée de 273.15 degrés, on peut écrire

$$pV = \alpha T$$

avec  $\alpha$  constante et  $T = \theta (^{\circ}\text{C}) + 273.15$ . Cette nouvelle température est la température absolue, en Kelvin (K).

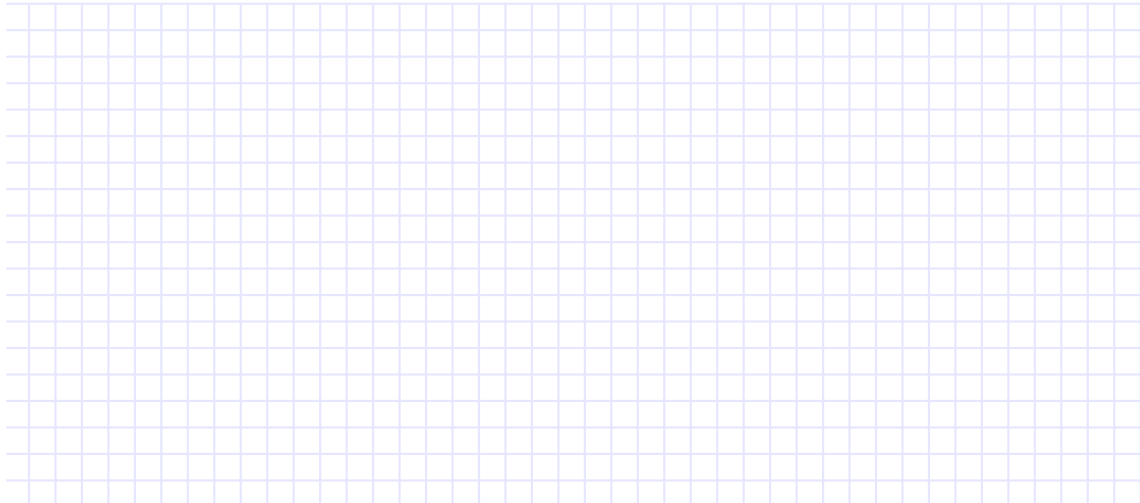
Combiné avec la loi d'Avogadro :

$$pV = NRT$$

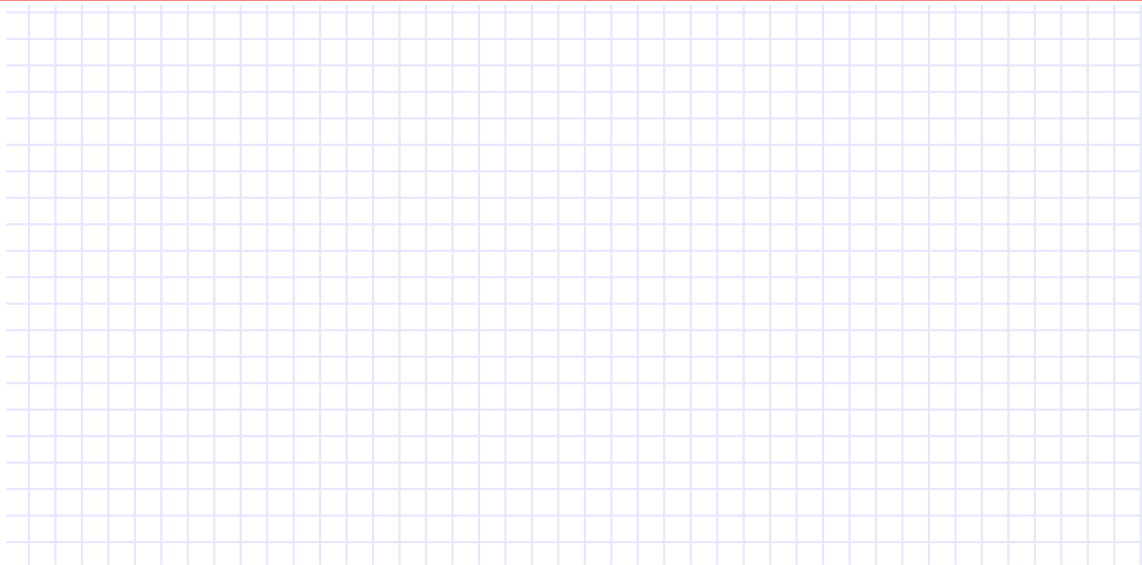
Loi des gaz parfaits.

$R$  : constante des gaz parfaits  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

## 2. Energie interne et enthalpie d'un Gaz parfait







## Résumé

Pour un gaz parfait

$$dU = C_V dT \qquad dH = C_p dT$$

Ces relations sont toujours valables, quelles que soient les types de transformation.

Expérimentalement,  $C_p$  et  $C_V$  sont indépendants de la température (dans une gamme de température donnée, avec éventuellement des "marches")

**De plus :**

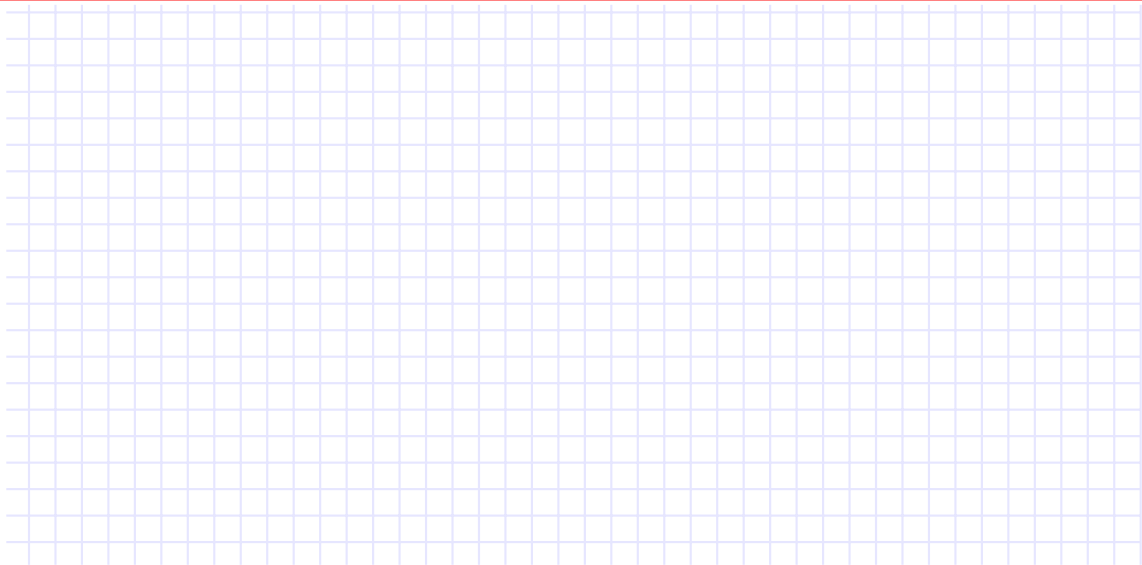
Pour une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait

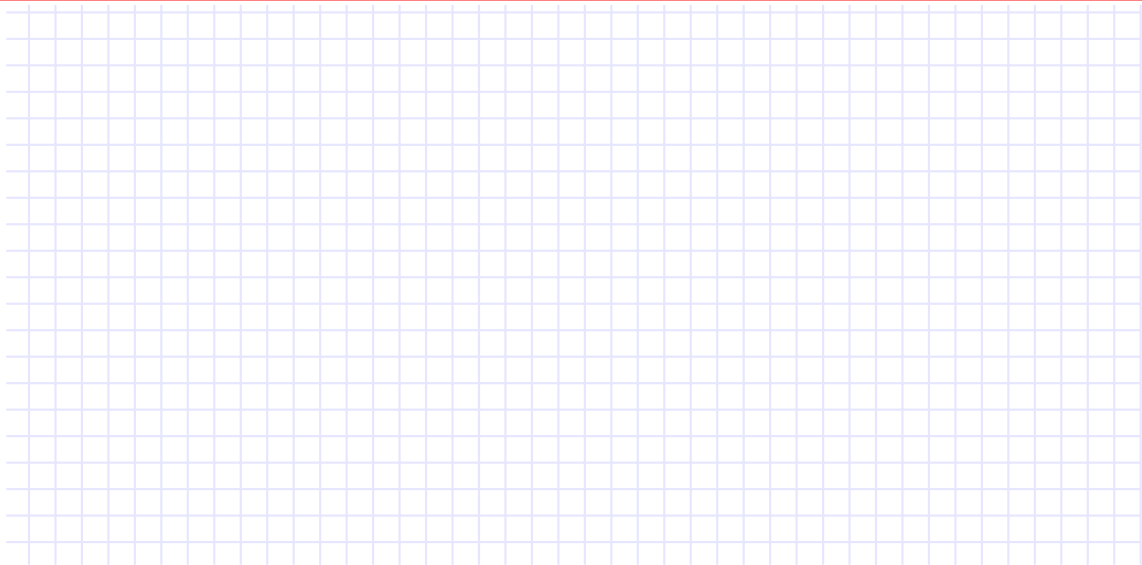
$pV^\gamma = \text{cte}$  (avec  $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ ); démontré exercice 2 série 2.

### 3. Théorie cinétique du gaz parfait de Maxwell

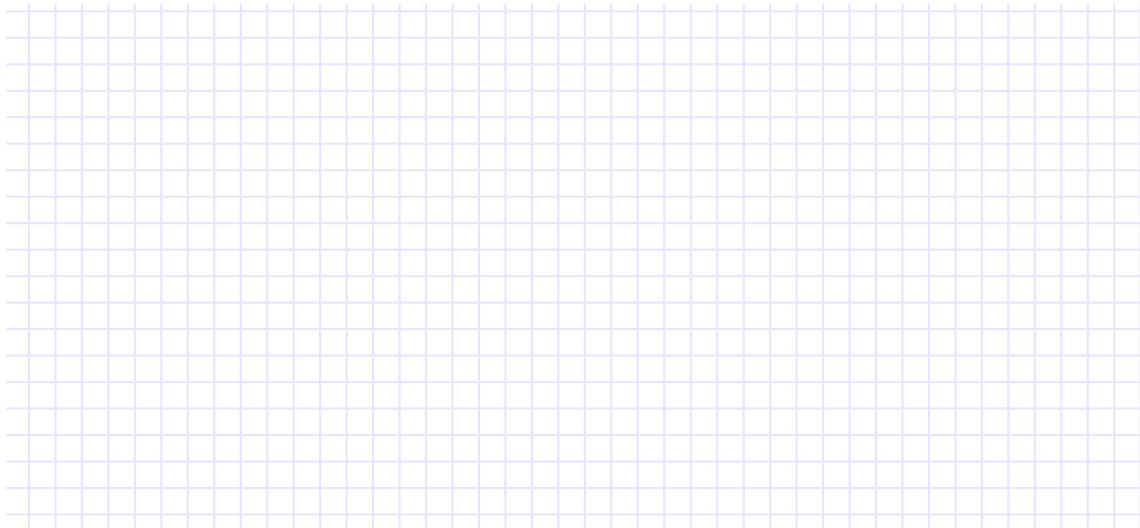
Hypothèses de base :

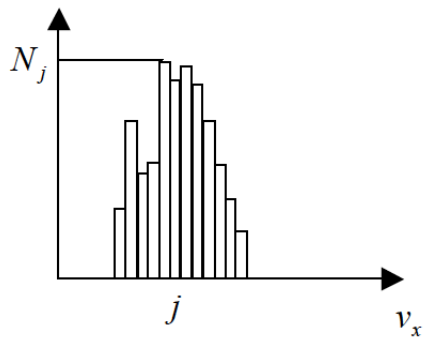
- Le gaz est constitué de particules très petites qui ne peuvent que subir des interactions de portée extrêmement courte devant la distance moyenne entre particules, et de type choc élastique ("modèle de sphères dures")
- A l'équilibre, il y a une distribution isotrope du gaz et des vecteurs vitesses des particules. Aucune position de l'espace et aucune direction n'est privilégiée.

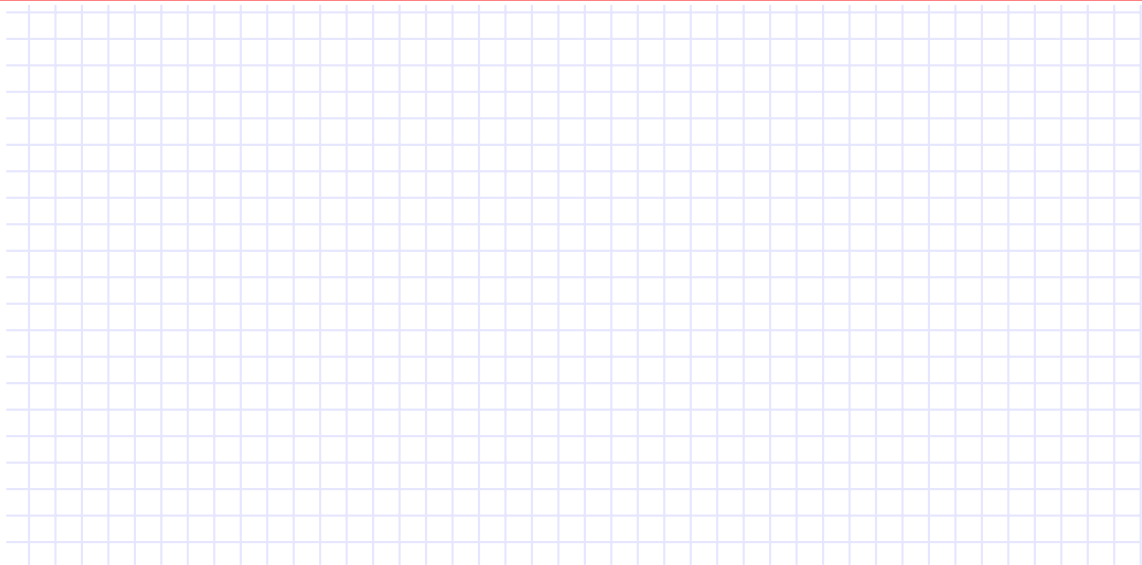




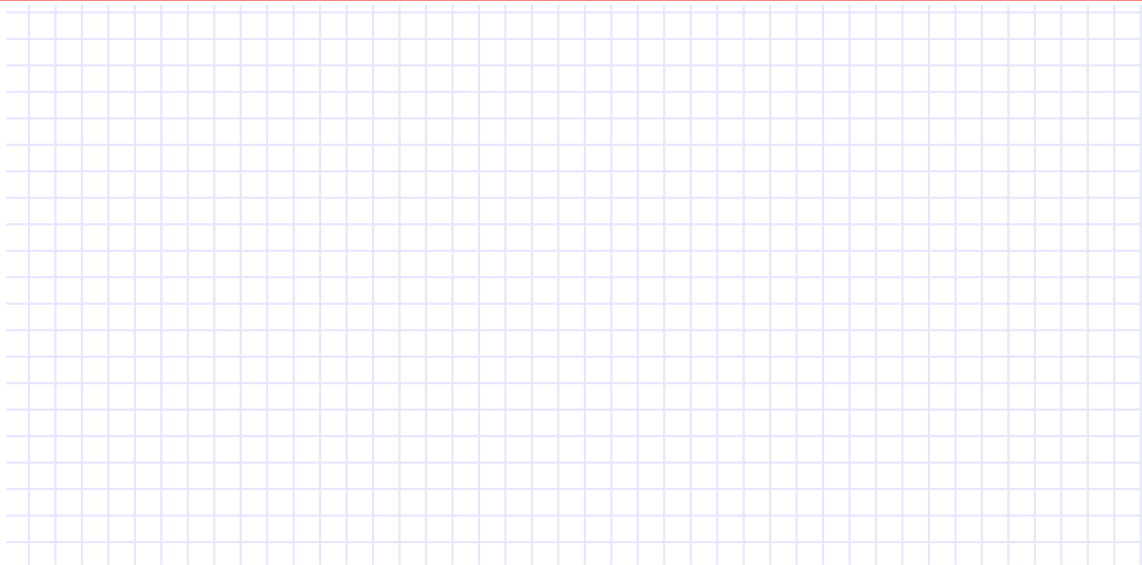
## Lien entre pression et vitesse

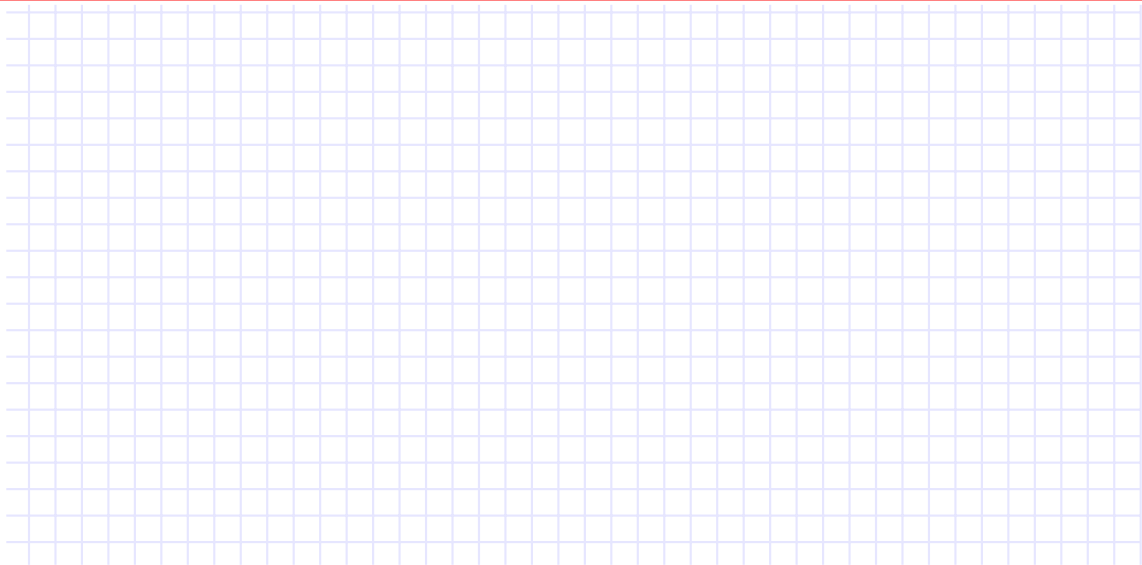










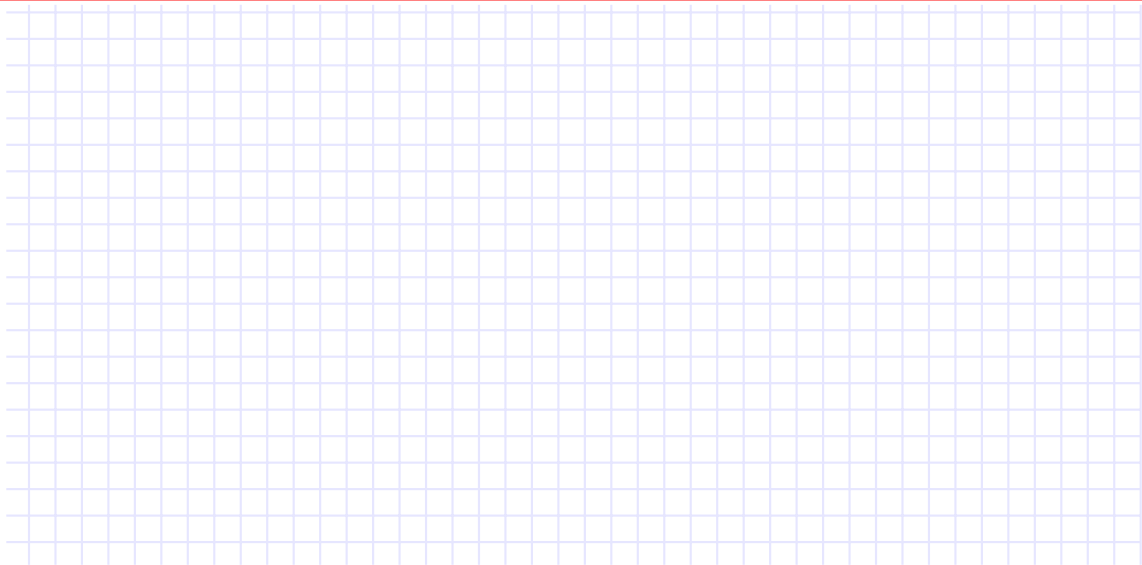


Equipartition de l'énergie

Postulat de Boltzman : chaque degré de liberté  $f$  du système stocke la même quantité d'énergie

Energie moyenne par particule et par degré de liberté  $f$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$



Résumé :

- ▶ Un modèle simple de sphères dures permet d'arriver à

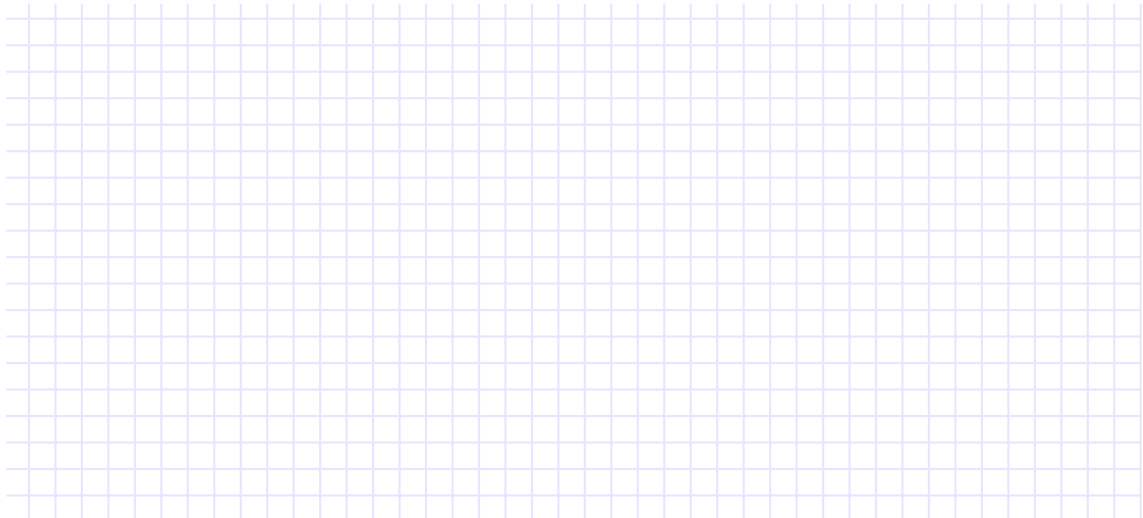
$$pV = \frac{2}{3} N \mathcal{N}_A \langle E_{\text{cin}}^{\text{trans}} \rangle$$

- ▶ Avec le principe d'équipartition de l'énergie de Boltzman

$$\langle E_{\text{cin}}^{\text{trans}} \rangle = 3 \frac{1}{2} k_B T$$

$$pV = N \mathcal{N}_A k_B T = NRT$$

## 4. Capacité calorifique des gaz parfaits et des solides



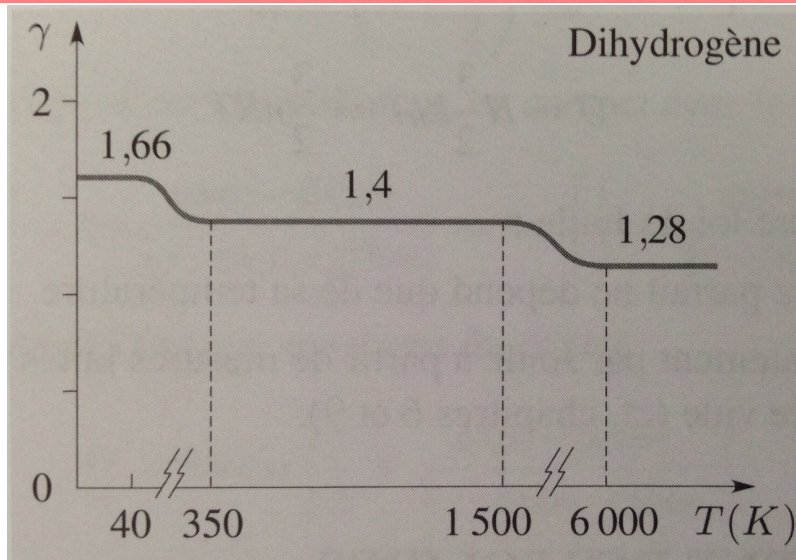






Valeurs expérimentales :

	$c_p^*$ J/(kg.K)	$c_v^*$ J/(kg.K)	$c_p$ J/(mol.K)	$c_v$ J/(mol.K)	$c_p - c_v$	$\gamma$
He	5.18	3.38	20.8	12.5	8.3	1.67
Ne	1.03	0.62	20.8	12.47	8.3	1.67
N <sub>2</sub>	1.04	0.74	29.09	20.7	8.4	1.4
O <sub>2</sub>	0.91	0.65	29.43	21.05	8.4	1.4
CO <sub>2</sub>	0.83	0.64	36.96	28.46	8.5	1.3
H <sub>2</sub> O (100°C)	2.01	1.46	34.32	25.95	8.4	1.32



## Capacité calorifique des solides



Résumé, pour un gaz parfait :

$$U = Nc_v T \quad H = Nc_p T \quad c_v = \frac{f}{2} R \quad c_p = \frac{f+2}{2} R \quad \gamma = \frac{f+2}{f}$$

		f	$c_v$	$c_p$	$\gamma$
Gaz monoatomique		3	$3/2 R$	$5/2 R$	$5/3 = 1.67$
Gaz diatomique (sans vibration)		5	$5/2 R$	$7/2 R$	$7/5 = 1.4$
Gaz diatomique (avec vibration)		7	$7/2 R$	$9/2 R$	$9/7 = 1.28$

Pour les solides, modèle de Dulong-Petit

Capacité calorifique molaire, par moles d'atomes !

$$c = 3R$$

## 5. Loi de Dalton

Dans un gaz parfait il n'y a pas d'interaction des molécules de gaz entre elles autres que par des chocs élastiques.

Dans un mélange parfait de gaz parfaits, les molécules des différentes espèces chimiques n'interagissent que par chocs élastiques

Exemple : air composé de  $N_2$ ,  $O_2$ , Ar,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ...

Considérons  $i$  espèces chimiques (gaz parfaits) à la température  $T$  avec  $N_i$  le nombre de moles pour chaque espèce.

$$N = \sum_i N_i$$

Si les atomes / molécules du mélange n'interagissent pas entre elles sauf par chocs élastiques

$$U = \sum_i U_i$$

Si le mélange est parfait, il se comporte comme un gaz parfait et alors

$$pV = NRT$$

Soit  $p_i$  la *pression partielle* de l'espèce  $i$ . C'est par définition la pression qu'aurait l'espèce  $i$  si elle occupait seule le volume  $V$

$$p_i V = N_i R T$$

La pression totale est alors la somme de toutes les pressions partielles. C'est la *loi de Dalton*

$$p = \sum_i p_i$$

soit

$$x_i = \frac{N_i}{N}$$

la fraction molaire de l'espèce  $i$ .

$$p_i = x_i p$$

Considérons chaque espèce prise à la pression  $p$  du mélange. Le volume partiel  $V_i$  est le volume qu'occuperait l'espèce  $i$ .

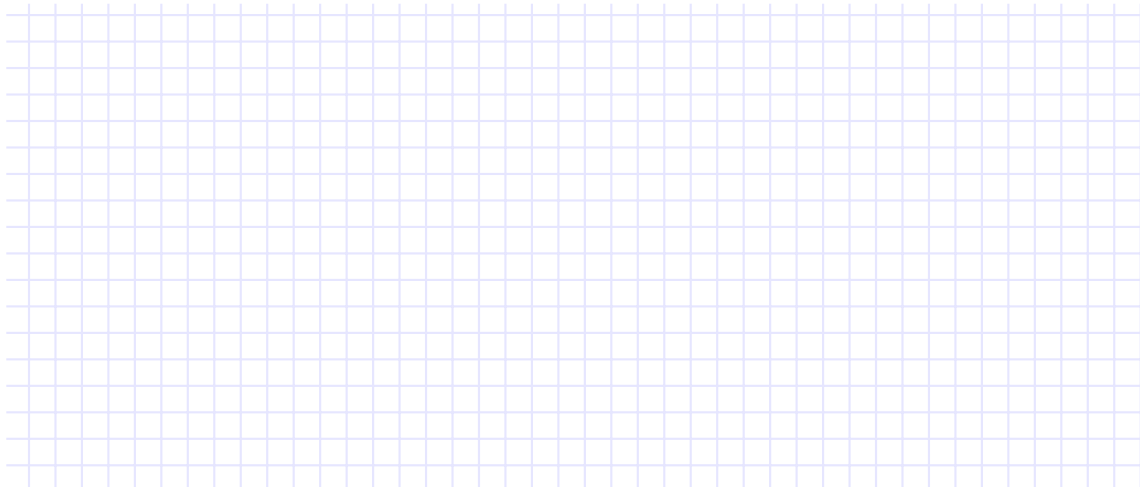
$$pV_i = N_i RT$$

alors

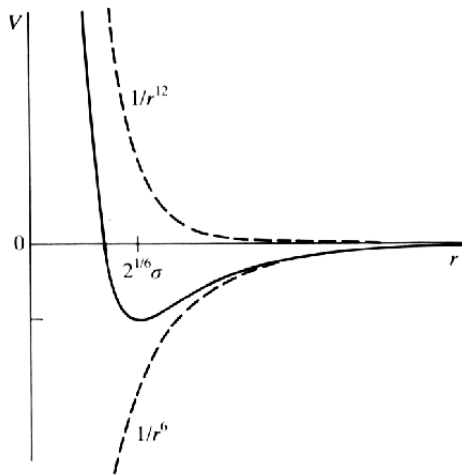
$$\sum_i V_i = V$$



## 6. Au delà du gaz parfait : van der Waals



## Potentiel de Lennard Jonnes





Au final, l'équation d'état devient

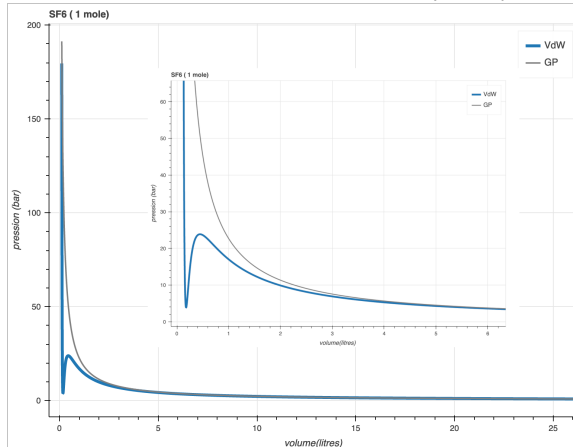
$$\left(p + a \frac{N^2}{V^2}\right)(V - bN) = NRT$$

$a$  et  $b$  dépendent du gaz.  $n = N/V \rightarrow 0$  on retrouve le gaz parfait.

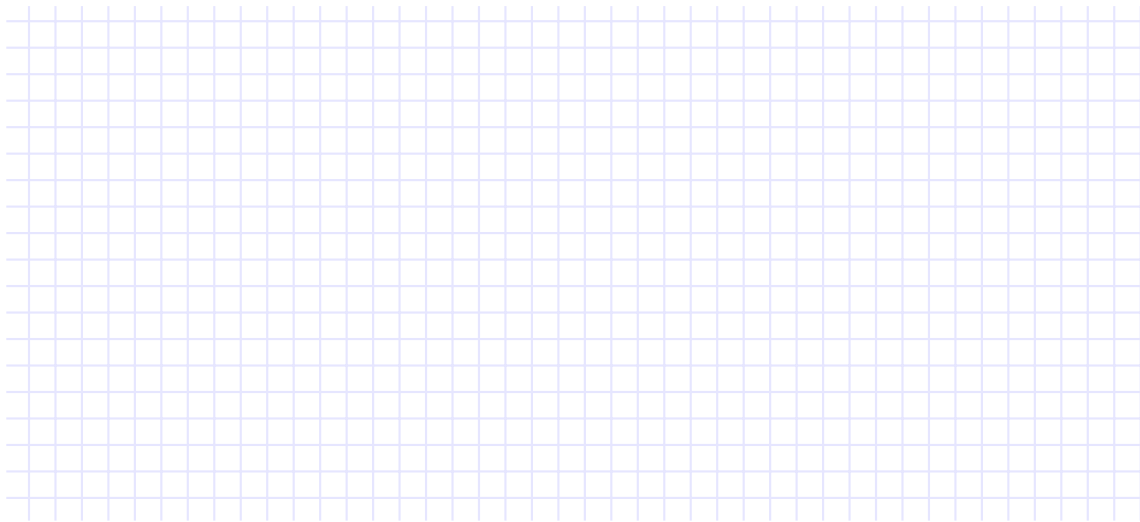


Exemple : Gaz  $\text{SF}_6$ ,  $a = 0,786 \text{ m}^6 \text{ Pa/mol}^2$ ;  $b = 8,786 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ .

Comparaison des isothermes VdW (bleue) et GP (grise) à  $T=273\text{K}$



## 7. Isothermes en coordonnées réduites



## Coordonnées normalisées aux valeurs critiques

