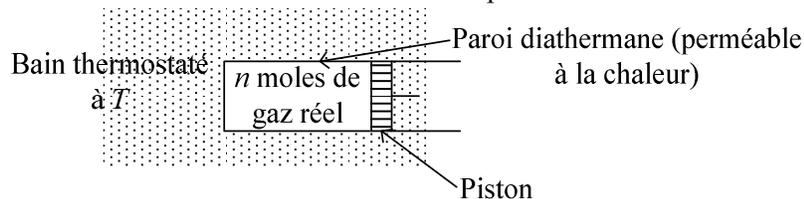


Chapitre 3 : Propriétés thermoélastiques des gaz réels, phases condensées

I Gaz réels aux faibles pressions

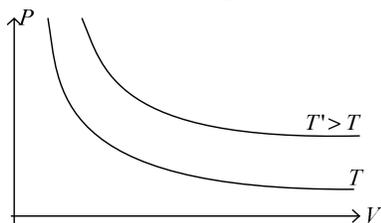
A) Isothermes des gaz réels aux faibles pressions

Isotherme : transformation réalisée à température constante.



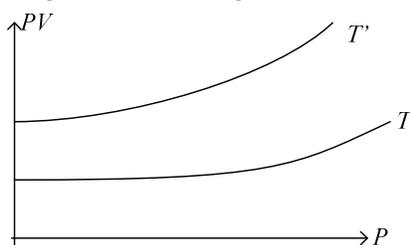
A T constante, on étudie $P(V)$.

Diagramme de Clapeyron :



On remarque que la courbe a l'allure d'une hyperbole.

Diagramme d'Amagat :



B) Lois de Boyle–Mariotte et Avogadro–Ampère

A priori, PV dépend de P , T , n_{moles} , de la nature du gaz.

Loi de Boyle-Mariotte :

Aux pressions évanouissantes ($P \rightarrow 0$), PV ne dépend plus de P . Les isothermes d'Amagat sont donc des portions de droites horizontales.

Loi d'Avogadro-Ampère :

A P , T identiques, les volumes égaux de gaz différents contiennent le même nombre de moles (toujours dans le domaine des faibles pressions).

Gaz 1 : $P_1, V_1, T_1, \text{gaz}_1, n_1$

Gaz 2 : $P_2, V_2, T_2, \text{gaz}_2, n_2$

Ainsi, $P_1 = P_2, V_1 = V_2, T_1 = T_2 \Rightarrow n_1 = n_2$.

Donc $PV(T_1, \text{gaz}_1, n_1) = PV(T_2, \text{gaz}_2, n_2)$. PV est donc indépendant de la nature du gaz utilisé, et $PV(n, T) = n \times f(T)$ (PV est extensif, car V l'est).

C) Thermomètre à gaz parfait, température légale

A n fixé, PV ne dépend que de la température. On peut donc définir une température $T_{\text{GP}} = \frac{PV}{n \times \text{cte}}$. On calcule la constante telle que :

$$T_{\text{GP}}(\text{eau}_{(\text{vapeur})}/\text{eau}_{(\text{liquide})}, 1\text{Atm}) - T_{\text{GP}}(\text{eau}_{(\text{liquide})}/\text{eau}_{(\text{solide})}, 1\text{Atm}) = 100\text{K}$$

La constante vaut alors $R = 8,314\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Donc $T_{\text{GP}} = \frac{PV}{nR}$ ou $PV = nRT_{\text{GP}}$. Donc $T_{\text{GP}} = T_{\text{cinétique}} = T$ (température absolue)

D) Propriétés thermodynamiques des gaz parfaits ou réels à faible pression

1) Volume molaire normal

$$PV = nRT$$

Dans les CNTP, avec une mole de gaz :

$$T = 273,15\text{K} ; P = 1\text{Atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{Pa}$$

On a alors $V = 22,414\text{L}$ (volume molaire normal)

2) Mélange idéal de gaz parfaits

Une enceinte de volume V à la température T , plusieurs gaz i de n_i moles.

$$\text{Pression partielle du gaz } n^\circ i : P_i = n_i \frac{RT}{V}.$$

Mélange idéal de gaz parfaits : $P = \sum_i P_i = \frac{RT}{V} \sum_i n_i$ (Loi de Dalton).

Donc $PV = nRT$ avec $n = \sum_i n_i$

Un mélange idéal de gaz parfaits est donc un gaz parfait avec $\sum_i n_i$ moles.

$$\text{Fraction molaire du gaz } n^\circ i : X_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}.$$

$$\text{Donc } P_i = n_i \frac{RT}{V} = \frac{n_i}{n} n \frac{RT}{V} = X_i P$$

Fraction massique du gaz n°i : $Y_i = \frac{m_i}{m} = \frac{n_i M_i}{\sum_j n_j M_j}$.

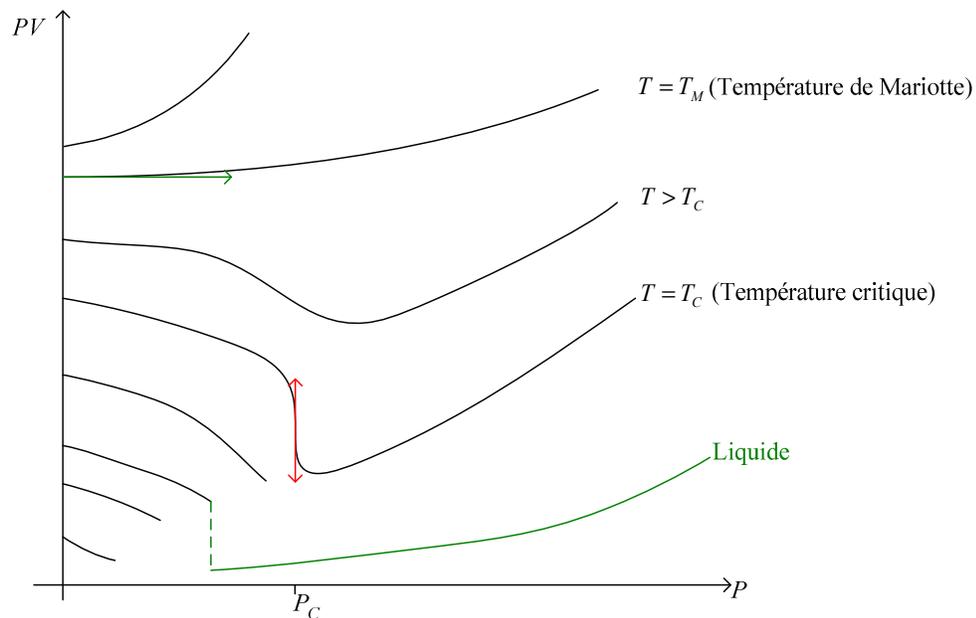
$PV = nRT = \frac{m}{M} RT$ où M est la masse molaire moyenne :

$$M = \frac{m}{n} = \frac{\sum_i n_i M_i}{n} = \sum_i \frac{n_i}{n} M_i = \sum_i X_i M_i .$$

Densité d'un gaz $d = \frac{M_{\text{gaz}}}{M_{\text{air}}}$ ($M_{\text{air}} = 28,96 \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

II Gaz réels aux hautes pressions

A) Isothermes d'Amagat



Si $T < T_C$, les isothermes s'interrompent à une certaine valeur de P (changement d'état gaz-liquide)

Si $T > T_C$, il n'y a pas de discontinuité. Il n'y a donc qu'une seule phase : la phase fluide (pas de distinction entre liquide et gaz)

Si $T = T_C$, et $P = P_C$: tangente verticale. → Compressibilité infinie.

T_M : température de Mariotte, liée à $\left. \frac{\partial PV}{\partial P} \right|_T$, pente de l'isotherme d'Amagat en

$P = 0$.

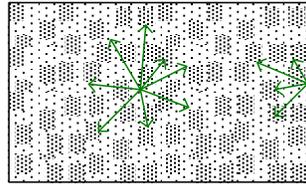
$T < T_M \Leftrightarrow \text{pente} < 0$

$T = T_M \Leftrightarrow \text{pente} = 0$

$T > T_M \Leftrightarrow \text{pente} > 0$

B) Modèle de Van der Waals

1) Pression interne



Forces attractives de Van der Waals entre les molécules et ses plus proches voisines. Au centre de l'enceinte, $\sum \vec{F}_{\text{vdw}} \approx \vec{0}$. Près de la paroi, $\sum \vec{F}_{\text{vdw}} \neq \vec{0}$: direction perpendiculaire à la paroi, sens opposé à la paroi.

Lorsqu'une molécule se rapproche de la paroi, la vitesse diminue. La pression au niveau de la paroi est plus faible qu'au centre de l'enceinte.

$$P_{\text{paroi}} < P_{\text{centre enceinte}}$$

↓

↓

ω : Pression interne due aux interactions de VdW.

$$P = P_{\text{cinétique}} - \omega$$

$$\omega \approx a \frac{n^2}{V^2} \quad (a \text{ dépend du gaz considéré}).$$

2) Covolume

Les molécules ont un volume fini :



Il y a un volume interdit autour de chaque molécule (le centre d'une autre molécule ne peut pas y entrer) : $v = \frac{4}{3} \pi (2R)^3$.

Pour N molécules dans l'enceinte, volume interdit total : (on néglige les intersections de volume interdit) $N \times v = nN_a \times V = nb$. b est appelé le covolume.

$$V - nb = V_{\text{cinétique}}$$

3) Equation d'état du gaz de Van der Waals

$$\text{Equation d'état : } P_{\text{cinétique}} V_{\text{cinétique}} = nRT_{\text{cinétique}} \Leftrightarrow \left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$U_{\text{vdw}}(T, V) = U_{\text{gp}}(T) - \frac{n^2 a}{V} \quad (\text{admis})$$

4) Calcul de la température de Mariotte d'un gaz de Van der Waals

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \Leftrightarrow PV - Pnb + \frac{an^2}{V} - \frac{n^3 ba}{V^2} = nRT$$

Ordre 0 :

Si $V \mapsto +\infty$ (à n, T fixés), on a :

$$n_V \mapsto 0, \text{ donc } \frac{an^2}{V} - \frac{n^3ba}{V^2} \mapsto 0.$$

Donc $P(V - nb) \sim PV$.

Donc $PV \approx nRT$. Ainsi, $\lim_{V \mapsto +\infty} G_{\text{vdw}} = G_{\text{GP}}$.

Ordre 1 :

$$PV = nRT + Pnb + \frac{P^2abn^3}{P^2V^2} - \frac{Pan^2}{PV} = nRT + Pnb - \frac{an^2P}{PV} + o(P)$$

$$PV \sim nRT.$$

$$\text{Donc } PV = nRT + Pnb - \frac{an^2P}{nRT + o(P)} + o(P) = nRT + Pn\left(b - \frac{a}{RT}\right) + O(P^2)$$

$$\text{pente} = 0 \Leftrightarrow b - \frac{a}{RT} = 0 \Leftrightarrow T = \frac{a}{Rb} = T_{\text{mariotte}}$$

III Coefficients thermoélastiques

A) Définition

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P, \text{ coefficient de dilatation isobare (paramètre intensif, } >0 \text{ en général).}$$

Pour une transformation élémentaire à P constante : $dV = \alpha \times V \times dT$. $[\alpha] = \text{K}^{-1}$.

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T, \text{ coefficient de compressibilité isotherme (paramètre intensif, } >0 \text{ en}$$

général). Pour une transformation élémentaire à T constante : $dV = -\chi_T \times V \times dP$. $[\chi_T] = \text{Pa}^{-1}$.

B) Exemples

1) Gaz parfait

$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}. \text{ Donc } \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{nR}{P}.$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = \frac{nR}{V} = \frac{1}{T}, \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T = -\frac{1}{V} \times \frac{-nRT}{P^2} = \frac{nRT}{P^2V} = \frac{1}{P}$$

2) Gaz réels : Voir exos

3) Utilisation des coefficients thermoélastiques pour obtenir l'équation d'état

$$\text{On considère un fluide pour lequel } \alpha = \frac{1}{T}, \chi_T = \frac{1}{P}.$$

Pour une transformation élémentaire à P constante :

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = \frac{1}{T} \Leftrightarrow \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} \Rightarrow \ln(V) = \ln(T) + k(P) \Rightarrow V = e^{k(P)} \times T$$

Pour une transformation élémentaire à T constante :

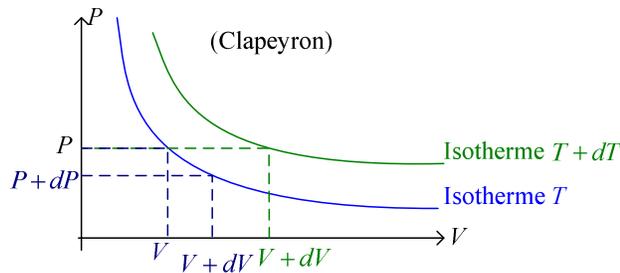
$$\chi_T = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} = \frac{1}{P} \Leftrightarrow -\frac{dV}{V} = \frac{dP}{P} \Rightarrow -\ln(V) = \ln(P) + h(T) \Rightarrow \frac{1}{V} = e^{h(T)} \times P$$

$$V = K(P) \times T = \frac{1}{H(T) \times P} \Leftrightarrow T \times H(T) = \frac{1}{P \times K(P)} = \text{cte} \quad (\text{Car } T \text{ peut varier}$$

sans que P change et vice versa). $\Rightarrow K(P) = \frac{1}{P \times \text{cte}} \Leftrightarrow PV = \text{cte} \times T$

$$PV \text{ extensif} \Rightarrow PV = n \times \frac{\text{cte}}{n} \times T = nRT \quad (\text{Avogadro-Ampère})$$

C) Détermination graphique



$$\text{Pente isotherme} = \frac{dP}{dV} = \frac{1}{dV/dP} = -\frac{1}{\chi_T V}$$

IV Phases condensées

A) Equation d'état

Phase condensée : phase solide ou liquide. V dépend de T et P ;

$$dV = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T dP = \alpha \times V \times dT - \chi_T \times V \times dP. \quad \text{Dans une phase condensée,}$$

$\chi_T \approx 0$ (une phase condensée est à peu près incompressible)

ex : $\chi_T(\text{eau}) = 4,4 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$. α peut aussi être négligé. Donc $dV \approx 0 \Rightarrow V = \text{cte}$
(équation d'état de la phase condensée incompressible et indilatable)

B) Energie interne

U dépend de V, T .

$$\text{Pour une transformation élémentaire, } dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \underbrace{dV}_{=0} = C_V dT$$