

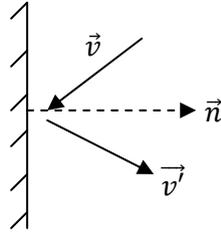
## Les gaz parfaits

### 1. La pression

Elle résulte des chocs des molécules contre les parois.

On définit la pression par  $p = \frac{F}{S}$  en  $\text{N.m}^{-2}$  tel  $1 \text{ N.m}^{-2} = 1 \text{ Pa}$

On note que  $\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}$  où  $p$  est la quantité de mouvement.



Lors des chocs,  $d\vec{v} = \vec{v}' - \vec{v} = 2 v \cos \alpha \vec{n}$  et  $d\vec{p} = 2 m v \cos \alpha \vec{n}$ , soit  $dp = 2 m v_x$ .

### 2. La loi des gaz parfaits

Un gaz parfait suit la loi de Boyle 1662,  $p V = \text{Cte}$ . Cette constante dépend de la température, en Kelvin.

Il suit aussi la loi de Gay-Lussac 1802, à volume constant,  $V / T = \text{Cte}$ .

On a aussi la loi de Charles, à pression constante,  $p / T = \text{Cte}$ .

On considérera aussi la loi d'Avogadro-Ampère qui énonce qu'un même volume de gaz dans les mêmes conditions de température et de pression contient le même nombre de moles.

Les 3 lois peuvent se regrouper et donnent la loi des gaz parfaits  $p V = n R T$

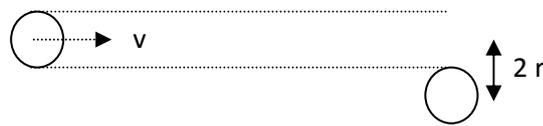
On note que  $R = \frac{p V}{n T} = \frac{101300 \times 22,4 \cdot 10^{-3}}{1 \times 273} = 8,32 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Un gaz est d'autant mieux parfait qu'il est éloigné des conditions de changement d'état.

### 3. La théorie cinétique des gaz

#### a. Le libre parcours moyen

On définit le libre parcours moyen. C'est la distance que peut parcourir en moyenne une molécule de gaz sans se heurter à une autre ou à une paroi.



La molécule peut circuler dans un cylindre de volume  $V = \pi (2 r)^2 L = 1 / n$  où  $n$  est le nombre de molécules par unité de volume.

Le libre parcours moyen est donc  $L = \frac{1}{n 4 \pi r^2} = \frac{V}{N 4 \pi r^2}$ .

Avec  $V = 22,4 \text{ L}$  et  $r \approx 0,1 \text{ nm}$ ,  $L \approx 0,3 \mu\text{m}$  soit 3000 fois son rayon atomique.

Un gaz est d'autant mieux parfait qu'il est éloigné des conditions de changement d'état.

Un gaz est d'autant mieux parfait que son libre parcours moyen est grand.

#### b. L'énergie cinétique

La vitesse des molécules est équivalente dans toutes les directions d'où :

$$\vec{v}^2 = \vec{v}_x^2 + \vec{v}_y^2 + \vec{v}_z^2 = 3 \vec{v}_x^2.$$

Dans un cylindre de volume  $dV = S v_x dt$ , il y a  $\frac{1}{2}$  choc pendant  $dt$ .

Si le nombre de molécules est  $N$  dans  $dV$ , on a  $\frac{1}{2} N$  chocs pendant  $dt$

Si le nombre de molécules est  $N$  dans  $V$ , seules les molécules dans  $dV$  comptent, d'où il y a

$$\frac{N}{2} \frac{dV}{V} \text{ chocs. Ainsi } F = \frac{N}{2} \frac{dV}{V} \frac{dp}{dt} = \frac{N}{V} S m v_x^2 \text{ et } p = \frac{F}{S} = \frac{N}{V} m v_x^2 = \frac{1}{3} \frac{n}{V} M v^2.$$

$$\text{On peut écrire pour une mole : } E_c = \frac{1}{2} M v^2 = \frac{3}{2} pV = \frac{3}{2} R T$$

#### 4. Energie interne d'un gaz parfait

Son énergie interne est entièrement sous forme d'énergie cinétique.

On a ainsi  $U = E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} R T$  par mole.

L'énergie interne d'un gaz parfait, comme son énergie cinétique, ne dépendent que de sa température.

Pour l'hélium dans les CNTP, la vitesse des molécules est  $v \approx 1300 \text{ m.s}^{-1}$

#### 5. Application du 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique

##### a. Chaleur molaire

De la relation précédente  $U = E_c = \frac{3}{2} R T$ , on en déduit que  $C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} R$

La loi de gaz parfait nous permet d'écrire  $H = U + pV = \frac{3}{2} R T + R T = \frac{5}{2} R T$

On en déduit  $C_p = \frac{5}{2} R$ , ainsi que  $\gamma = C_p / C_v = 5 / 3$  et la relation de Mayer  $C_p - C_v = R$

##### b. Différentes expressions du 1<sup>er</sup> principe

- Transformation isochore :  $W = 0$ ,  $\Delta U = Q_v = C_v \Delta T = \frac{R}{\gamma-1} \Delta T = \frac{p_2 - p_1}{\gamma-1} V$

- Transformation isobare :  $\Delta H = Q_p = C_p \Delta T$  et  $W = -p (V_2 - V_1)$

- Transformation isotherme réversible :  $T = \text{Cte}$  d'où  $\Delta U = 0$

$$\text{et } W = -Q_v = - \int_1^2 p dV = - RT \int_1^2 \frac{dV}{V} = - RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- Transformation adiabatique réversible :  $Q = 0$  et donc  $\Delta U = W = C_v \Delta T$  avec la relation de Laplace qu'on admettra  $pV^\gamma = \text{Cte}$

#### 6. Conséquences du 2<sup>nd</sup> principe de la thermodynamique

##### a. L'enthalpie libre d'un gaz parfait

Nous avons vu que  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ .

On écrira la relation sous forme  $G = H - TS$  puis sous sa forme différentielle :

$$dG = dH - T dS - SdT.$$

$$\text{On peut ainsi écrire } dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

$$\text{On aboutit ainsi à la relation classique } dG = Vdp - SdT$$

$$\text{Si on considère une transformation isotherme, on obtient } \Delta G = \int_1^2 V dp = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Ainsi  $G = G_0 + \ln p$  où  $G_0$  est l'état de référence. La pression  $p$  est exprimée en bar. L'état de référence est  $p = 1 \text{ bar}$ .

##### b. Le potentiel chimique

De façon la plus générale l'enthalpie libre est une fonction de la pression, de la température et du nombre de mole. On peut donc écrire  $dG = Vdp - SdT + \mu dn$  où  $\mu$  est le potentiel chimique.

Ainsi finalement, on a  $\mu = \mu_0 + RT \ln p$