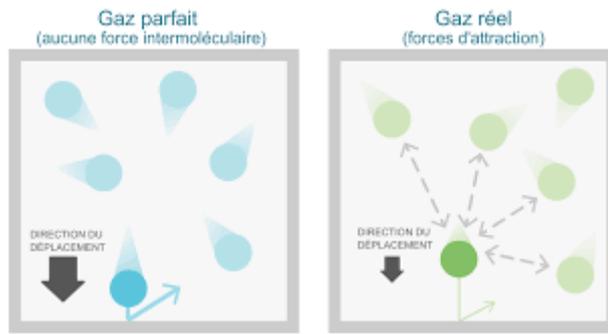


I. L'état Gaz



Le schéma ci-dessus montre que, dans le cas d'un gaz réel, les molécules interagissent plus ou moins entre elles suivant leur nature. Toutefois, dans des conditions de pression inférieures à 10 atm (pression atmosphérique : 1 atm), les gaz réels ont un comportement que l'on peut assimiler à des gaz parfaits.

En effet, les interactions intermoléculaires sont négligeables en raison de l'espacement important entre les molécules.

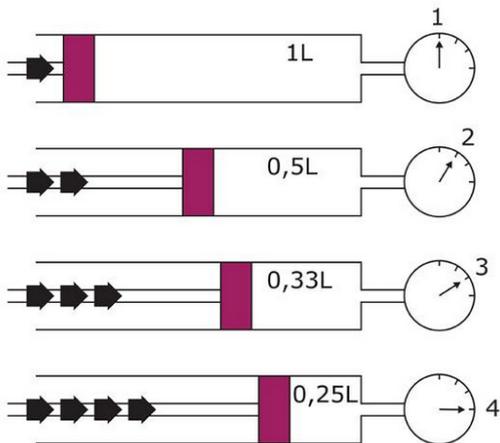
$$T^{\circ}C + 273,15 = TK$$

ou

$$TK - 273,15 = T^{\circ}C$$

Par définition, un gaz parfait est un gaz dont les molécules peuvent être considérées comme des points matériels éloignés les uns des autres et sans interaction, les dimensions des molécules étant très faibles devant les distances intermoléculaires et les forces intermoléculaires (attraction, répulsion) étant nulles

1. Loi de Boyle-Mariotte



$$P * V = Constante \text{ à } T = Constante$$

Figure 1 : Loi de Boyle-Mariotte

2. Loi de Charles

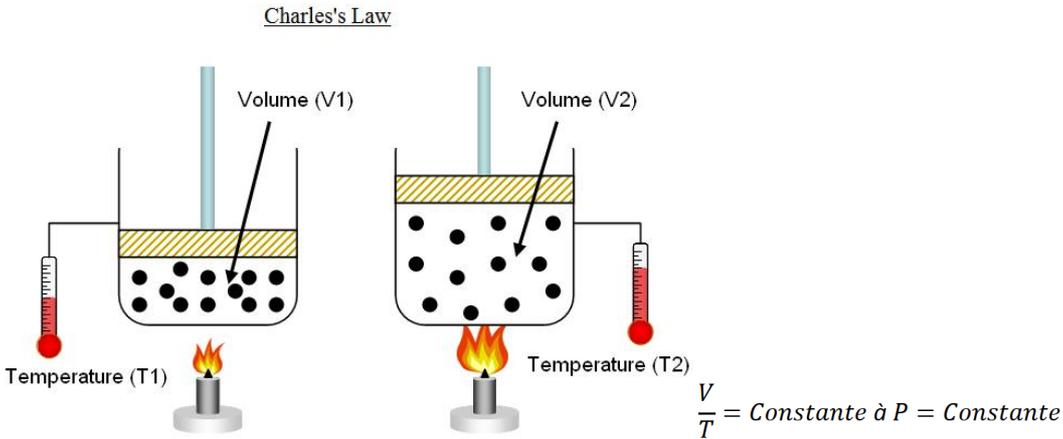


Figure 2 : Loi de Charles

La loi de Charles est parfois appelée « **loi de Gay-Lussac** ». En fait, la relation entre le volume et la température à pression constante fut découverte par Jacques Charles en 1787. C'est toutefois Louis Joseph Gay-Lussac qui l'a énoncé publiquement pour la première fois en 1802. Toutefois, pour éviter toute confusion, on réservera le nom de loi de Charles pour la relation entre le volume et la température, et loi de Gay-Lussac pour la relation entre la pression et la température.

3. Loi de Gay-Lussac

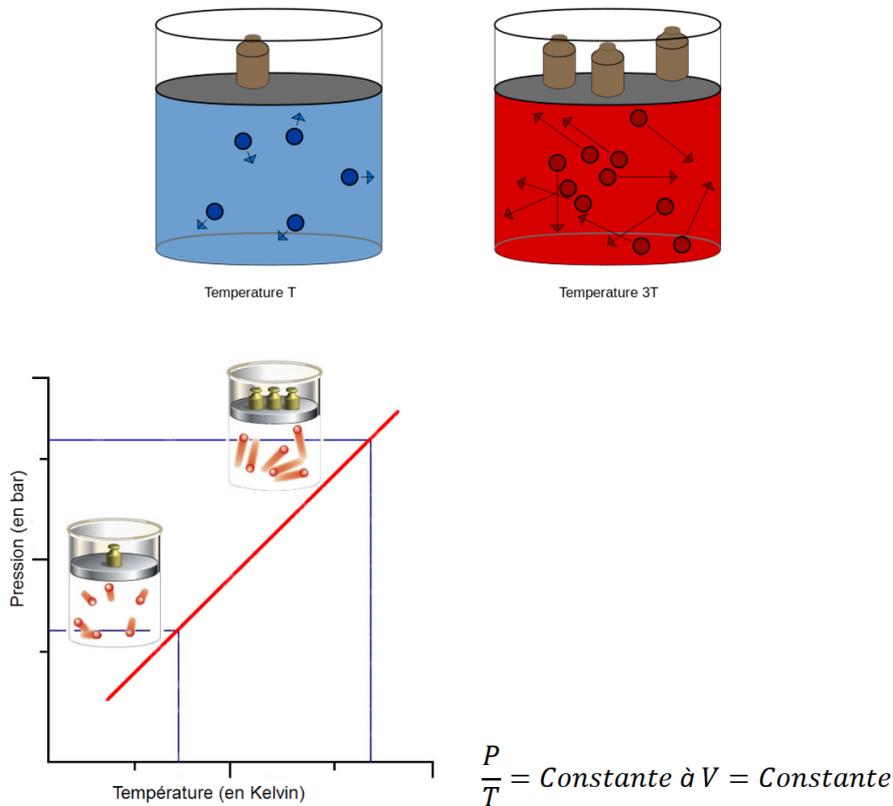


Figure 3: Loi de Gay-Lussac

4. La loi d'Avogadro-Ampère

Dans les mêmes conditions de température et de pression, tous les gaz ont le même volume molaire. A 0°C et sous pression atmosphérique normale (sous CNTP), ce volume est : $V_m = 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$

$$\frac{V_1}{n_2} = \frac{V_2}{n_2} \quad \frac{V}{n} = V_m = \text{Constante à } P = \text{Constante et } T = \text{Constante}$$

5. Théorie cinétique des gaz parfaits

A chaque mouvement possible d'une molécule de gaz est associée une énergie $\frac{1}{2} k_B T$ où $k_B = R/NA$ est la constante de Boltzman (R est la constante des gaz parfaits et NA est le nombre d'Avogadro): c'est le théorème de l'équipartition de l'énergie. Quand on apporte de l'énergie à un gaz, celle-ci est utilisée par les molécules pour s'agiter de façon isotrope sans direction privilégiée, mais également pour tourner sur elles-mêmes. Statistiquement cette énergie se répartit équitablement selon les différents modes de mouvement.

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

$$\langle e_c \rangle = \left\langle \frac{1}{2} mv^2 \right\rangle = \frac{1}{2} mu^2 = \frac{3}{2} kT$$

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 :

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

b- 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 :

$$k = \frac{R}{N_{Avogadro}} \quad \text{et} \quad N = nN_{Avogadro}$$

Il vient :

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

Ainsi :

$$U = \frac{3}{2} nRT \quad U_{mol} = \frac{3}{2} RT$$

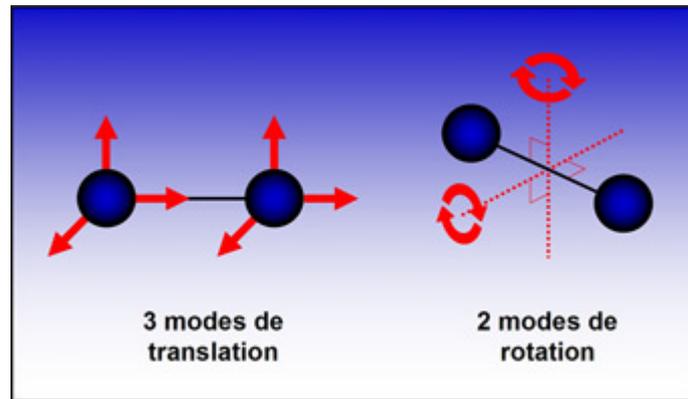
c- Cas d'un gaz parfait diatomique

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) :

$$U = \frac{5}{2}nRT \quad U_{mol} = \frac{5}{2}RT$$

LES 5 MODES DE MOUVEMENT D'UNE MOLÉCULE GAZEUSE DIATOMIQUE



d- 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) :

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

a et b sont des constantes caractéristiques du gaz.

Pour n moles, on a :

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

On retrouve, dans le cas où on néglige les termes correctifs, l'équation des gaz parfaits, $PV = nRT$.

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 :

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

où r est le rayon d'une particule de gaz supposée sphérique (de l'ordre du nm).