

Thème : Décrire un système thermodynamique : exemple du modèle du gaz parfait
 Cours 21 : Modèle du gaz parfait
 (version professeur)

B.O. Modèle du gaz parfait. Masse volumique, température thermodynamique, pression.
 Équation d'état du gaz parfait

<http://www.lps.ens.fr/~ebrunet/Thermo.pdf>

I. La thermodynamique.

La thermodynamique est une discipline étrange. La première fois que vous la découvrez, vous ne comprenez rien. La deuxième fois, vous pensez que vous comprenez, sauf un ou deux points. La troisième fois, vous savez que vous ne comprenez plus rien, mais à ce niveau vous êtes tellement habitué que ça ne vous dérange plus.

Arnold Sommerfeld, vers 1940 (Mathématicien spécialisé dans la Physique théorique).

La thermodynamique est une branche de la physique qui étudie les systèmes macroscopiques (c'est-à-dire constitués d'un grand nombre de particules) dans le cadre d'une approche énergétique.

Par exemple : pour un gaz parfait à pression atmosphérique et à une température de 0°C, une mole occupe 22,4 L soit environ 10^{19} à 10^{20} particules.

La thermodynamique étudie les propriétés de la matière macroscopique, c'est-à-dire ayant tellement de particules qu'on ne peut pas envisager de suivre toutes leurs trajectoires.

On étudiera les systèmes étant en état d'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire un système dans lequel il n'y a plus ni mouvement macroscopique, ni flux d'aucune sorte.

À l'équilibre thermodynamique, il suffit de connaître un nombre réduit de quantités pour caractériser entièrement un système. Ces quantités s'appellent des variables thermodynamiques (variables d'état).

Exemples de variables thermodynamiques : la température, la pression, le volume, la masse, la quantité de matière n .

II. La masse volumique.

Les variables d'état masse M et volume V sont indépendantes.

Les propriétés dont les valeurs découlent des variables d'état choisies sont des fonctions d'état.

Par exemple, on choisit la masse M et le volume V d'un système comme variables d'état, sa masse volumique $\rho = \frac{M}{V}$ devient une fonction d'état.

La masse volumique s'exprime en kg.m^{-3}

III. La température thermodynamique.

La notion de température est très liée à notre perception : des objets nous paraissent "chauds" ou "froids" au toucher, mais cette sensation est extrêmement subjective. Depuis longtemps, l'homme a appris à construire des thermomètres, qui permettent de donner une indication de la température.

Mais que représente la température ?

La température est une mesure macroscopique du degré d'agitation microscopique des particules du système : plus la température est élevée, plus l'agitation microscopique des particules est intense.

Si la température est donc une mesure d'une vitesse microscopique de particules élémentaires.

Les températures peuvent être repérées sur l'échelle Celsius (en C) : le 0 de l'échelle correspond à la glace fondante, le 100 à l'eau bouillante (à la pression atmosphérique normale). Elles peuvent surtout être mesurées en Kelvin (K), la température en K étant égale à la température en °C à laquelle on rajoute 273,15 K. $T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$

IV. La pression.

Un fluide exerce sur une surface S de la paroi une force de pression \vec{F} perpendiculaire à S , dirigée vers l'extérieur et de norme $P \cdot S$, où P est par définition la pression du fluide.

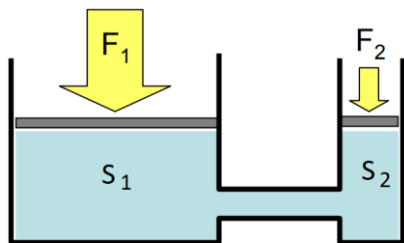
$$P = \frac{F}{S}$$

La pression s'exprime en Pascal (Pa), la force pressante (N) et la surface S (m^2)

La pression se mesure en Pa (1 Pa=1 N/m²).

Les autres unités courantes sont :

- le bar (1 bar = 10⁵ Pa)
- l'atmosphère (1 atm = 101 325 Pa),
- le mm de colonne de mercure (760 mm Hg = 1 atm).



$$F_1 \cdot S_1 = P = F_2 \cdot S_2$$

Du point de vue microscopique, la pression peut se comprendre comme l'effet des chocs des particules sur les parois. La pression est donc un effet mesurable des nombreux chocs par seconde sur la paroi.

V. Le modèle du gaz parfait.

Pour un gaz pur sous une seule phase, l'état d'équilibre du système est entièrement déterminé par trois variables thermodynamiques, par exemple n , V et T .

Le gaz parfait est un système thermodynamique idéal où l'on néglige les interactions entre particules. Pour un gaz parfait classique, l'équation d'état est : $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$

P : la pression (Pa)

V : le volume (m^3)

n : la quantité de matière (mol)

T : la température absolue (K)

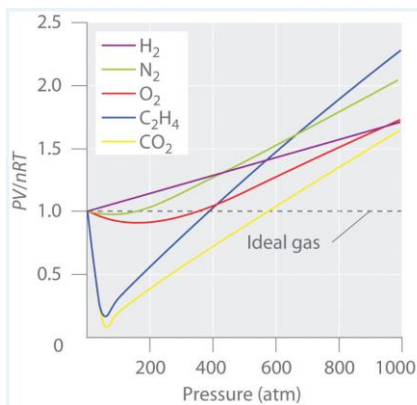
où $R = 8,31$ J/K/mol est la constante des gaz parfaits.

Le gaz parfait est une très bonne approximation des gaz réels usuels aux températures et pressions ordinaires. Cependant, pour des valeurs importantes de la densité de matière, l'approximation des gaz parfaits décrit mal la réalité : la distance moyenne entre les particules diminue et les interactions entre-elles ne sont plus négligeables.

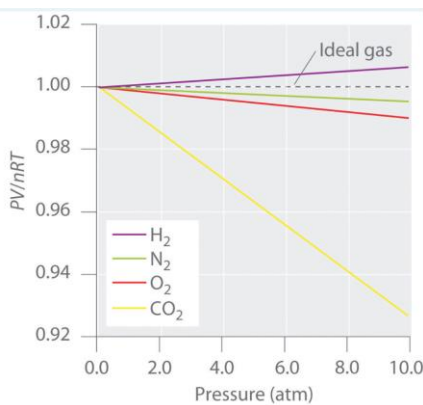
VI. Limites du gaz parfait.

Pour expliquer les propriétés des fluides réels, il faut prendre en compte le volume des molécules et les forces intermoléculaires appelées forces de van der Waals qui sont des forces intermoléculaires attractives qui s'exercent sur les molécules d'un gaz.

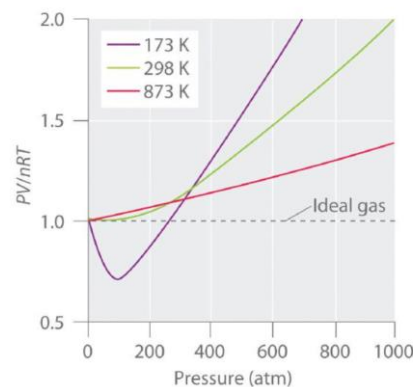
Si la pression est trop élevée ($P > 1 \text{ atm}$ ou $P > 10^5 \text{ Pa}$), le gaz ne se comporte plus comme un gaz parfait, car les molécules interagissent entre-elles.



Hautes pressions



Basses pressions



Cas du diazote à différentes températures

Question : Interpréter les diagrammes ci-dessus.

Réponses :

Diagramme « haute pression » : On constate que pour des pressions inférieures à 100 atm le dihydrogène et le diazote se comporte pratiquement comme un gaz parfait, mais s'éloignent rapidement du modèle dès la pression augmente. Par contre, ce n'est pas le cas du dioxyde de carbone et de l'éthène (éthylène) qui ne se comportent jamais comme des gaz parfaits dès que la pression augmente. On remarquera qu'à une pression de 400 atm, l'éthène C_2H_4 et le dioxygène O_2 se comportent comme des gaz parfaits. Il en est de même pour l'éthène à 600 atm.

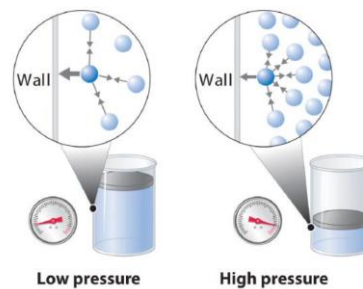
Diagramme « Basses pressions » : On peut considérer que le dihydrogène et le diazote, se comportent comme des gaz parfaits pour de faibles pressions (inférieures à 10 atm). Par contre, le dioxyde de carbone ne se comporte jamais comme un gaz parfait même pour des pressions légèrement supérieures à 1 atm.

Diagramme « cas du diazote » : Ce graphique rend compte de l'influence de la température sur le comportement du diazote. On constate que pour des températures de $-100^\circ C$ à $25^\circ C$, le diazote à la pression de 1 atm, peut être considéré comme un gaz parfait. Par contre, à haute température $600^\circ C$, il ne se comporte pas comme un gaz parfait.

Informations pour aller plus loin (hors programme) : Ces différences de comportement sont dues aux forces intermoléculaires de Van der Waals qui sont importantes dans le cas du dioxyde carbone et de l'éthène en particulier.

Constantes de van der Waals qui traduisent l'intensité des forces mises en jeu.

Gas	$a \text{ (L}^2\text{-atm/mol}^2\text{)}$	$b \text{ (L/mol)}$
He	0.03410	0.0238
Ne	0.205	0.0167
Ar	1.337	0.032
H_2	0.2420	0.0265
N_2	1.352	0.0387
O_2	1.364	0.0319
Cl_2	6.260	0.0542
NH_3	4.170	0.0371
CH_4	2.273	0.0430
CO_2	3.610	0.0429



VII. Application de loi des gaz parfaits à la sécurité industrielle.

Question :

You are in charge of the manufacture of cylinders of compressed gas at a small company. Your company president would like to offer a 4,0 L cylinder containing 500 g of chlorine Cl₂ in the new catalog. The cylinders you have on hand have a rupture pressure of 40 atm. Use the ideal gas law to calculate the pressure in a cylinder at 25°C.

Is this cylinder likely to be safe against sudden rupture ?

A rupture would be disastrous and certainly result in lawsuits because chlorine gas is highly toxic.

Given :

- Molar mass : 70,906 g.mol⁻¹
- $R = 8,31 \text{ J/K/mol}$
- 1 atm = 101 325 Pa

Strategy : Use the molar mass of chlorine to calculate the amount of chlorine in the cylinder. Then calculate the pressure of the gas using the ideal gas law.

Answer :

We begin by calculating the amount of chlorine in the cylinder using the molar mass of chlorine.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{500}{70,906} = 7,05 \text{ mol}$$

Using the ideal gas law and the temperature in kelvins (298 K), we calculate the pressure :

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{7,05 \times 8,31 \times 298}{4,0 \times 10^{-3} \times 101325} = 43 \text{ atm}$$

Conclusion : If chlorine behaves like an ideal gas, you have a real problem !

https://chem.libretexts.org/Courses/Howard_University/General_Chemistry%3A_An_Atoms_First_Approach/Unit_5%3A_States_of_Matter/Chapter_11%3A_Fluids/Chapter_11.01%3A_Real_Gases