
CHAPITRE 2 : LES GAZ PARFAITS

I. DEFINITION D'UN GAZ PARFAIT

Dans le modèle de gaz parfait, les molécules sont identiques, supposées ponctuelles, indépendantes les unes des autres (*Les molécules n'exercent aucune force les unes sur les autres ni forces d'attraction ni de répulsion*) et le volume propre des molécules est considéré comme négligeable devant le volume global (*volume de l'enceinte*).

Ce modèle donne lieu à une répartition homogène dans l'espace, et à une distribution isotrope des vitesses.

Les gaz parfaits obéissent aux lois suivantes :

- Loi de Boyle-Mariotte : à température constante, le volume d'un gaz est inversement proportionnel à sa pression P.
- Loi de Gay-Lussac : à pression constante, le volume occupé par un gaz est proportionnel à la température absolue
- Loi de Charles : à volume constant, la pression d'une masse de gaz donnée est proportionnelle à sa température absolue
- Hypothèse d'Avogadro Ampère : dans les mêmes conditions de température et de pression, le volume V d'une mole d'un gaz est identique quelque soit la nature chimique du gaz.

II. INTERPRÉTATION CINÉTIQUE DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA PRESSION

Si un gaz est enfermé dans une enceinte, ses particules en mouvement heurtent les parois. Ces chocs répétés donnent naissance à la pression.

La température et la pression d'un gaz dépendent de l'énergie cinétique de ses molécules.

II.1. La température T

Considérons N molécules identiques de masse m dans un récipient de volume V et de température T. Supposons pouvoir mesurer la vitesse u et la masse m de chaque molécule.

La température T est définie par la relation de Boltzmann:

$$\frac{1}{2} \cdot m \cdot u^2 = \frac{3}{2} \cdot K_B \cdot T \quad (1)$$

Avec :

K_B : la constante de Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J}^\circ\text{K}^{-1}$

II.2. La pression P

La théorie cinétique des gaz nous permet de calculer la pression P qui résulte des chocs des molécules sur une paroi de l'enceinte.

P est proportionnelle à la quantité de mouvement \mathbf{mv} et au nombre de chocs par seconde sur la paroi. Ce dernier est proportionnel au nombre N des molécules et à leur vitesse \mathbf{u} et inversement proportionnel au volume V.

La pression est donnée par

$$P = \frac{1}{3} \cdot m \cdot \frac{N}{V} \cdot u^2 \quad (2)$$

Avec :

m : la masse des N particules (molécules) contenues dans un récipient,

u : la vitesse moyenne des particules,

Dans le cas d'un gaz parfait, la pression macroscopique est égale à la pression cinétique

III. EQUATION D'ETAT ET ENERGIE INTERNE D'UN GAZ PARFAIT

III.1. Equation d'état

D'après les équations (1) et (2), on peut déduire l'équation de gaz parfait :

$$PV = nRT$$

avec :

– P : la pression du gaz (Pa)

– V : le volume de gaz (m^3)

– $R = N_A \cdot K_B$; N_A : nombre d'Avogadro = $6.023 \cdot 10^{23}$

– n : nombre de mole du gaz

– T : température du gaz ($^\circ\text{K}$).

III.2. Energie interne d'un gaz parfait

L'énergie interne du gaz est donnée par : $U = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$ pour n moles de particules.

Ce résultat n'est pas valable que pour un gaz monoatomique (Ar, He, Ne)

Nous admettons que, pour un gaz parfait diatomique (exemple : O_2 , N_2 , Cl_2), l'équation

d'état est identique à celle d'un gaz parfait monoatomique: $U = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$

- Pour une mole de gaz on a : $U = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T$
- Pour un atome, on a : $U = \frac{3}{2} \cdot K_B \cdot T$

Pour un gaz parfait :

- L'énergie interne ne dépend que de T c.à.d, $U=f(T)$ est uniquement fonction de T
- Les variations ΔU pour une transformation isotherme ($T=cte$) est nulle $\Delta U = 0$

IV. MELANGE DES GAZ PARFAITS : LOI DE DALTON

IV.1. Notion de pression partielle

La pression partielle P_i du gaz parfait dans un mélange idéal de gaz parfaits est la pression qu'aurait le gaz s'il occupait seul le même volume total.

On a donc, dans un mélange de gaz parfaits de volume V et de température T , la pression partielle du gaz n° i (dont le nombre de moles est n_i) :

$$P_i = n_i R \frac{T}{V}$$

IV.2. Loi des mélanges idéaux

Un mélange de gaz est dit idéal lorsque la pression du mélange gazeux est la somme des pressions partielles de chacun des gaz le constituant :

$$P_{\text{mélange}} = \sum_i P_i ; P_i = n_i R \frac{T}{V} \quad \text{Loi de Dalton.}$$

On constate expérimentalement, que cette loi est d'autant mieux vérifiée que la pression du mélange gazeux est faible. On peut donc en déduire qu'un mélange de gaz parfaits est un mélange idéal

IV.3. Calcul des pressions partielles

Le mélange de gaz parfaits étant idéal : $P_{\text{mélange}} = \sum_i P_i = \sum_i \frac{n_i RT}{V} = \sum_i n_i \frac{RT}{V}$

$$\frac{RT}{V} = \frac{P}{\sum_i n_i}$$

$$\text{Alors } P_i = n_i \frac{RT}{V} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} P$$

On note $P_i = x_i P$ avec x_i fraction molaire du gaz N°i

IV.4. Fraction molaire, masse molaire moyenne

Soit un mélange idéal de gaz parfaits. Pour chaque gaz « i » occupant le mélange, on note:

- P_i : Pression partielle,
- n_i : Nombre de mole,
- m_i : masse du gaz « i »
- M_i la masse molaire du gaz « i »

La loi des mélanges s'écrit: $P = \sum_i P_i = \frac{RT}{V} \sum_i n_i$; $P_i = n_i \frac{RT}{V}$.

La relation : $PV = (\sum_i n_i) RT$ montre que le mélange se comporte comme un gaz

Parfait unique renfermant $\sum_i n_i = n$ moles et de masse m et masse molaire moyenne M données respectivement par:

$$m = \sum_i m_i = \sum_i n_i M_i \text{ or } m = (\sum_i n_i) \cdot M$$

$$\text{Donc } M = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i n_i M_i}{n_t} = \sum_i \frac{n_i}{n_t} M_i$$

$$M = \sum_i x_i \cdot M_i$$

M est appelée masse molaire moyenne du mélange

x_i : Fraction molaire du gaz « i » dans le mélange.

V. EXERCICES D'APPLICATION

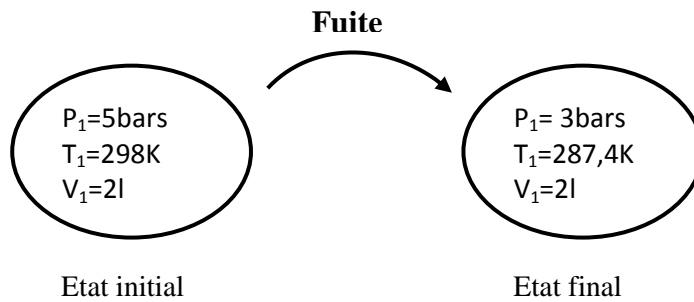
Exercice 1

Enoncé :

Dans un récipient de 2 litres thermiquement isolé, on a enfermé de l'hélium sous une pression de 5 bar et à température de 25°C. Au bout d'un certain temps, et à cause d'une fuite, la pression tombe à 3 bar et la température à l'intérieur tombe à 24,4°C.

Estimer le nombre de moles de l'hélium(He) qui sont échappées(en assimilant à un gaz parfait).

Solution :



Le nombre de moles de l'hélium(He) qui sont échappés $n_{echapp} = n_1 - n_2$

Avec $n_1 = \frac{P_1 V_1}{RT_1}$ AN: $n_1 = \frac{5 \cdot 10^5 \times 2 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 298} = 0,40$ mole

$n_2 = \frac{P_2 V_2}{RT_2}$ AN: $n_2 = \frac{3 \cdot 10^5 \times 2 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 287,4} = 0,25$ mole

Donc $n_{echapp} = n_1 - n_2 = 0,4 - 0,25 = 0,15$ mole

Exercice 2

Enoncé :

Trois récipients contiennent respectivement du dihydrogène $H_2(V_1=2,25\text{L}; p_1=250\text{mmHg}, T_1=20^\circ\text{C})$, du diazote $N_2(V_2=1,45\text{L}; p_2=760\text{mmHg}, T_2=0^\circ\text{C})$ et de l'hélium $He(V_3=3,5\text{L}; p_3=350\text{mmHg}, T_3=20^\circ\text{C})$.

- 1) Calculer la quantité de matière de chaque gaz (mol et masse en g) supposé parfait.
- 2) On introduit les 3 gaz dans un même récipient de volume $V=6\text{L}$ à la température 285K , on suppose le mélange idéal. Pour chaque gaz.
 - a) le nombre de mole total présent dans le mélange ;
 - b) la fraction molaire de chaque gaz dans le mélange ;
 - c) la pression partielle de chaque gaz dans le mélange ;
 - d) le volume total du mélange ;
 - e) La masse molaire moyenne du mélange.

On donne :

Masse molaire en g mol^{-1} : $H_2 = 2$; $N_2 = 14$; $He = 4$.
 $R=8,314\text{ JK}^{-1}\text{ mol}^{-1}$.

Solution :

1)

$$\text{H}_2 : n_{\text{H}_2} = \frac{P_1 V_1}{RT_1} \quad \underline{\text{AN}} : n_1 = \frac{\frac{250}{760} 1,013 \cdot 10^5 \times 2,25 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 293} = 0,031 \text{ moles}$$

$$\text{N}_2 : n_{\text{N}_2} = \frac{P_2 V_2}{RT_2} \quad \underline{\text{AN}} : n_{\text{N}_2} = \frac{\frac{760}{760} 1,013 \cdot 10^5 \times 1,45 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 273} = 0,065 \text{ moles}$$

$$\text{H}_2 : n_{\text{He}} = \frac{P_1 V_1}{RT_1} \quad \underline{\text{AN}} : n_{\text{He}} = \frac{\frac{350}{760} 1,013 \cdot 10^5 \times 3,5 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 273} = 0,072 \text{ moles}$$

2)

a) Nombre de mole total $n_t = n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{He}}$

AN : $n_t = 0,168 \text{ mole}$

b) Les fractions molaires des constituants dans le mélange

$$x_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_t} \quad \underline{\text{AN}} : x_{\text{H}_2} = \frac{0,031}{0,168} = 0,185$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_t} \quad \underline{\text{AN}} : x_{\text{N}_2} = \frac{0,065}{0,168} = 0,387$$

$$x_{\text{He}} = \frac{n_{\text{He}}}{n_t} \quad \underline{\text{AN}} : x_{\text{He}} = \frac{0,072}{0,168} = 0,428$$

$$\sum y_i = 1$$

c) Les pressions partielles des constituants dans le mélange

$$P_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} \frac{RT}{V} \quad \underline{\text{AN}} : P_{\text{H}_2} = 0,031 \times \frac{8,314 \cdot 285}{6 \cdot 10^{-3}} = 0,12 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2} \frac{RT}{V} \quad \underline{\text{AN}} : P_{\text{N}_2} = 0,065 \times \frac{8,314 \cdot 285}{6 \cdot 10^{-3}} = 0,26 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{He}} = n_{\text{He}} \frac{RT}{V} \quad \underline{\text{AN}} : P_{\text{He}} = 0,072 \times \frac{8,314 \cdot 285}{6 \cdot 10^{-3}} = 0,28 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

d) La pression totale du mélange

Le mélange est idéal, d'après la loi de **DALTON** $P_t = \sum P_i = P_{\text{H}_2} + P_{\text{N}_2} + P_{\text{He}}$

AN : $P_t = 0,66 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

e) La masse molaire moyenne de mélange : $M_{\text{moy}} = \sum y_i \times m_i = x_{\text{H}_2} \times M_{\text{H}_2} + x_{\text{N}_2} \times M_{\text{N}_2} + x_{\text{He}} \times M_{\text{He}}$

AN : $M_{\text{moy}} = 0,185 \times 2 + 0,387 \times 14 + 0,428 \times 4 = 7,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

V. Limitation du modèle

Pour le cas des gaz réels, il faut tenir compte des interactions entre molécules et leurs volumes propres.

L'équation empirique établie par Van der Waals : $(P + \frac{a \cdot n^2}{V^2}) \cdot (V - nb) = nRT$ donne une

description à ce gaz réel. Avec a et b deux constantes caractéristiques du gaz.

Lorsque la pression d'un gaz réel tend vers 0, ce gaz se comporte comme un gaz parfait ayant les caractéristiques déjà décrits.

VI. LES COEFFICIENTS THERMOELASTIQUES

Les coefficients thermo élastiques s'introduisent naturellement lorsqu'on étudie expérimentalement le comportement de la matière, en particulier les gaz, en vue de rechercher une équation d'état.

VI.1. Coefficient de dilatation isobare

La pression est constante, on regarde la variation du volume avec la température :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ unité : } K^{-1}$$

Ce coefficient représente la variation relative de volume résultant d'une variation de température à pression constante. Ainsi défini, α est indépendant de la quantité de matière, ce qui permet de répertorier ses valeurs dans des tables numériques pour différentes températures.

VI.2. Coefficient d'augmentation de pression isochore

Le volume est constant, on regarde la variation de la pression avec la température :

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \text{ Unité : } K^{-1}$$

VI.3. Coefficient de compressibilité isotherme

Le coefficient de compressibilité isotherme est homogène à l'inverse d'une pression :

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \text{ Unité : } P^{-1}$$

VI.4. Relation entre les coefficients thermoélastiques

Les trois coefficients sont reliés par l'équation suivante : $\alpha = \beta \cdot \chi \cdot P$

Exercice 4**Enoncée :**

Vérifier pour un gaz parfait que $\alpha = \beta \cdot \chi \cdot P$

Solution:

L'équation d'état de gaz parfait $PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$, on obtient :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left(\frac{nR}{P} \right) = \frac{nR}{PV} = \frac{1}{T}$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{P} \left(\frac{nR}{V} \right) = \frac{nR}{PV} = \frac{1}{T}$$

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{-nRT}{P^2} \right) = \frac{nRT}{VP^2} = \frac{1}{P}$$

On a bien vérifié que $\alpha = \beta \cdot \chi \cdot P$