

# Quelques modèles de systèmes monoconstituants

Solides et liquides sont des états condensés → très faibles variations de volume

$$dE = mC_V dT - (1 - \beta T) P dV$$

$$dE = mC_V dT$$

Pour les solides : loi de Dulong et Petit →  $C_V = \text{cte}$

$$C_V = \frac{3R}{M_{mol}}$$

Energie moyenne d'un atome  $e = 3k_B T$

$$E = 3Nk_B T = 3nRT = 3m \frac{RT}{M_{mol}}$$

Pour les liquides (incompressibilité)

$$dE = mC_V dT$$

$$dH = mC_p dT$$

$N$  nb de molécules,  $n$  nombre de moles,  $k_B = R / \mathcal{N}_A$

## Modèles de gaz

- **Le gaz parfait** → gaz à grand volume massique avec molécules éloignées sans interaction (basse pression / haute température)

- loi de Boyle Mariote

$$PV = nRT = m \frac{R}{\mathcal{M}_{mol}} T$$

- Energie interne (1<sup>ère</sup> loi de Joule)

$$dE = mC_V dT - (1 - \beta T) P dV$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V = 1/T$$

$$E = mC_V T$$

- Enthalpie (2<sup>ème</sup> loi de Joule)

$$dH = mC_P dT + (1 - \alpha T) V dP$$

$$H = m C_P T$$

$$C_V = \frac{r}{\gamma - 1}, \quad C_P = \frac{\gamma r}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad \chi_S = \frac{1}{\gamma P}$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = 1/T$$

$\gamma=5/3$  gaz mono atomiques,  $\gamma=1,4$  pour les gaz di-atomiques,  $\gamma=1,33$  pour les gaz tri-atomiques

- Le gaz parfait : relation de Gibbs

$$dE = TdS - PdV \Rightarrow dS = mC_V \frac{dT}{T} + \frac{PdV}{T} = mC_V \frac{dT}{T} + mr \frac{dV}{V}$$

$$S - S_0 = m \left( C_V \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + r \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) \right)$$

- **Modèle de Van der Waals**

- Lors que le modèle de gaz parfait n'est plus valable (taille des molécules non négligeables, interactions moléculaires)

$$\left( P + \frac{am^2}{V^2} \right) (V - mb) = mrT$$

Interaction  
entre molécules  
(pression de cohésion)

Co-volume

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

$b$  est le volume massique des molécules

$$dE = mC_V dT + (\beta T - 1) P dV$$

$$dE = mC_V dT + m \frac{a}{v^2} dv$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V = \frac{1}{P} \frac{r}{v - b} \Rightarrow (\beta T - 1) = \frac{1}{P} \left( \frac{rT}{v - b} - P \right) = \frac{1}{P} \frac{a}{v^2}$$

$$\left. \frac{\partial C_V}{\partial v} \right|_T = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{a}{v^2} \right)_v = 0$$

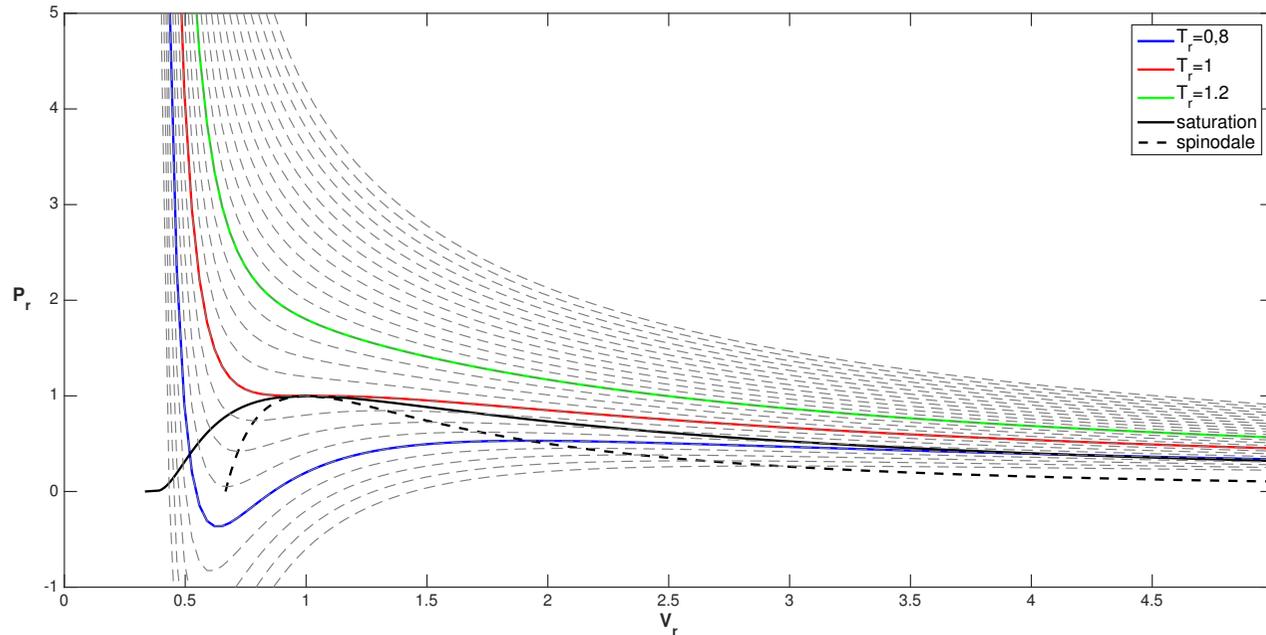
# Isothermes de Van der Walls

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

a et b peuvent être déterminés à partir des dérivées première et seconde au point critique

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{T=T_c} = 0 \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right|_{T=T_c} = 0$$

$$\begin{cases} v_c = 3b \\ T_c = \frac{8a}{27rb} \\ P_c = \frac{a}{27b^2} \end{cases}$$



$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right) (3V_r - 1) = 8T_r$$

$$P_r = P/P_c, \quad V_r = v/v_c \quad \text{et} \quad T_r = T/T_c$$

- **Gaz de Berthelot**

- Pour le gaz de Van der Waals, problème de comportement pour  $T < T_c$

$$\left(P + \frac{a'}{Tv^2}\right)(v - b) = rT \quad dE = m \left(C_V dT + \frac{2a'}{Tv^2} dv\right) \quad \left.\frac{\partial C_V}{\partial v}\right|_T = -\frac{2a}{T^2 v^2}$$

- **Le développement du viriel**

- la loi des gaz parfaits correspond au comportement limite d'un gaz à grand volume massique et à relativement haute température

$$\lim_{P \rightarrow 0} Pv = rT$$

- → développement en fonction d'un petit paramètre  $1/v$

$$Pv = rT \left(1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \dots\right)$$

- Au premier ordre

$$Pv = rT \left(1 + \frac{B(T)}{v}\right)$$

- on peut déterminer l'énergie interne

$$dE = m(C_V dT + (\beta T - 1)Pdv) = m \left(C_V dT + r \frac{dB(T)}{dT} \frac{T^2}{v^2} dv\right)$$

- Modèle de Van der Waals

$$B(T) = b - \frac{a}{rT}$$