

LP 11 - Gaz réel, gaz parfait

11 juin 2021

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau : L2

Bibliographie

🔗 ,

→

Prérequis

Expériences

- Équation d'état du gaz parfait
- Énergie interne
- Longueur d'onde De Broglie
- Théorème d'équipartition de l'énergie
- Interactions de Van der Waals

👉

Table des matières

1 Le modèle du gaz parfait	2
1.1 Hypothèses du modèle	2
1.2 Pression cinétique	3
1.3 Énergie interne	4
2 Limites du modèle	4
2.1 "Sans interaction"	4
2.2 "Ponctuelles"	5
2.3 "Classique"	5
3 Le gaz de Van der Waals	6
3.1 Équation d'état	6
3.2 Propriétés du gaz de Van der Waals	6
4 Questions et commentaires	7
4.1 Questions	7
4.2 Commentaires	7

Introduction

Que ce soit en chimie ou dans l'étude des machines thermiques, la compréhension du comportement des gaz est essentielle. On appelle alors gaz réel, un gaz dont les propriétés sont mesurées expérimentalement et non prédites à partir d'une loi. Pour décrire ces gaz réels on va devoir utiliser des modèles en fonction des conditions de température et de pression du gaz et notamment le modèle du gaz parfait.

1 Le modèle du gaz parfait

Dans toute cette leçon on va s'intéresser à un gaz composé de N particules ($N \simeq \mathcal{N}_a$) identiques, de masse m occupant un volume V à la température T .

1.1 Hypothèses du modèle

Le modèle du gaz parfait s'appuie sur la théorie cinétique des gaz qui a plusieurs hypothèses :

- Hypothèse de chaos moléculaire : les positions et vitesses des particules sont aléatoires, la distribution de probabilité est la même pour chaque particule.
- La densité de particules est uniforme (on prendra pendant la leçon $n^* = \frac{N}{V} \simeq 1 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$)
- La distribution de vitesse est isotrope et chaque direction est indépendante : la loi de probabilité est la même pour les trois composantes. On a ainsi : $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$

En plus de ces hypothèses, le modèle du gaz parfait en rajoute une :

- Les particules sont ponctuelles et sans interactions entre elles (il y a par contre des interactions avec les parois de l'enceinte).

À l'aide de toutes ces hypothèses on peut calculer en thermodynamique statistique la distribution des vitesses, appelée distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$dP_v(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \quad (1)$$

On peut alors calculer la vitesse quadratique moyenne v_q des particules définie ainsi : $v_q = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$.

On trouve :

$$v_q = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (2)$$

On voit que v_q est une fonction croissante de la température ce qui correspond bien à la notion d'agitation thermique. Cette dépendance a aussi pour application le refroidissement d'atomes : en confinant des atomes et ainsi en limitant leur vitesse on peut les refroidir jusqu'à de très basses températures.

On a à $T = 300 \text{ K}$:

H ₂	He	O ₂	CO ₂
$v_q = 1934 \text{ m/s}$	$v_q = 1368 \text{ m/s}$	$v_q = 484 \text{ m/s}$	$v_q = 412 \text{ m/s}$

Tab. 1 : Ordres de grandeurs de vitesses quadratiques moyennes

Grâce à la thermodynamique statistique on a accédé à la vitesse quadratique moyenne. On peut continuer dans cette voie pour trouver la pression cinétique du gaz parfait.



1.2 Pression cinétique

La pression que l'on va calculer est nommée cinétique car elle est uniquement due au choc des molécules de gaz contre les parois et non à des interactions entre particules. Cette pression P est définie telle que la force dF appliquée par les particules sur une surface élémentaire dS est $dF = PdS$.

Pour effectuer le calcul on va se placer dans une situation simplifiée. Soit une surface de normale \vec{u}_x . On suppose que $\frac{1}{6}$ des molécules se déplace dans chacune des directions de l'espace. On fait de plus l'hypothèse que toutes les molécules ont la vitesse v_q .

Ainsi on en déduit que pendant un temps dt le nombre dN de particules entrant en collision avec la surface dS est : $dN = \frac{1}{6}v_q n^* dt dS$. On fait l'hypothèse d'un choc élastique donc une conservation de l'impulsion.

Au cours d'un choc l'impulsion d'une particule varie de $\Delta p_x = -2mv_q$. À l'aide de la 3ème loi de Newton on en déduit la variation totale de la quantité de mouvement de la surface élémentaire pendant un temps dt :

$$dp_{\text{paroi}} = -dN\Delta p_x = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m v_q^2 dt dS \quad (3)$$

On en déduit :

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m v_q^2 \quad (4)$$

$$PV = Nk_B T \quad (5)$$

On retrouve la loi des gaz parfaits !

À l'aide de cette loi on peut notamment tracer les isothermes du gaz parfait.

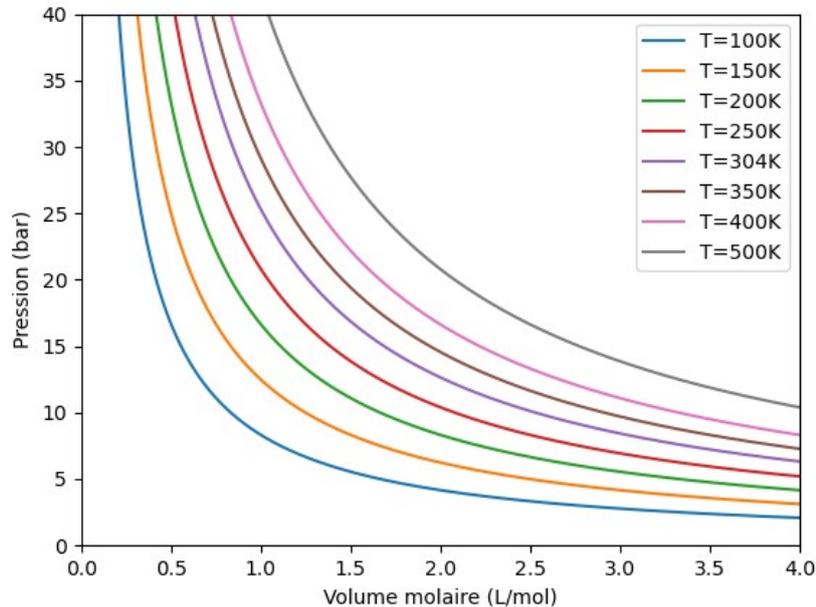


Fig. 1 : Isothermes du gaz parfait

On vient d'obtenir la fameuse équation des gaz parfaits à partir du calcul de la pression. On peut également obtenir l'expression d'autres grandeurs, notamment l'énergie interne U .



1.3 Énergie interne

On se place pour simplifier dans le cas d'un gaz parfait monoatomique et on s'affranchit ainsi des degrés de liberté interne des molécules.

L'énergie interne est la somme des énergies mécaniques de toutes les molécules. Vu qu'il n'y a pas d'interaction dans le modèle du gaz parfait, cela revient à sommer l'énergie cinétique de toutes les molécules. En supposant encore une fois que toutes les molécules ont la vitesse v_q on obtient :

$$U = \frac{1}{2} N m v_q^2 = \frac{3}{2} N k_B T \quad (6)$$

On retrouve le théorème d'équipartition de l'énergie. En effet chaque molécule possède trois degrés de liberté quadratique et il y a N molécules. On retrouve également la première loi de Joule (on voit que U ne dépend que de T).

On peut obtenir l'expression de la capacité calorifique $C_v = \frac{\partial U}{\partial T}_V$. On trouve :

$$C_v = \frac{3}{2} N k_B \quad (7)$$

On peut également calculer l'enthalpie $H = U + PV = \frac{5}{2} N k_B T$.

Transition de phase de SF₆

On utilise le dispositif à SF₆ et on tourne la manivelle jusqu'à observer la transition de phase, impossible dans le modèle du gaz parfait.



Le modèle du gaz parfait, s'il fonctionne très bien dans de nombreux cas, aux pressions évanescences, montre ses limites, car il ne prédit aucune transition de phase.

2 Limites du modèle

2.1 "Sans interaction"

Les molécules qui composent un gaz interagissent par des interactions de Van der Waals.

Modélisons ces interactions par le potentiel de Lennard-Jones :

$$\Phi(r) = 4\Phi_0 \left(\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right) \quad (8)$$

Le premier terme traduit la répulsion des nuages électroniques à courte distance des molécules, le second les interactions attractives de Van der Waals.

Estimons l'énergie potentielle d'interaction des molécules du gaz en simplifiant la forme du potentiel. Il s'annule en $r = r_0$, est minimum en $r = 2^{1/6} r_0$ et vaut $-\Phi_0$. On peut l'approcher par

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq r_0 \\ -\Phi_0 & \text{si } r \leq r \leq 2r_0 \\ 0 & \text{si } r \geq 2r_0 \end{cases} \quad (9)$$

On considère une particule en $r = 0$, les particules interagissant avec elle se situent en $r \in [r_0, 2r_0]$. Elles sont au nombre de

$$\int_{r_0}^{2r_0} \frac{N}{V} 4\pi r^2 dr = \frac{28\pi N r_0^3}{V} \quad (10)$$

D'où l'énergie d'interaction potentielle de la particule en $r = 0$:

$$E_{p,\text{part}} = \frac{-N\Phi_0 28\pi r_0^3}{3V} \quad (11)$$

On somme ça sur toutes les particules du gaz on ajoute un facteur un demi pour éviter de compter deux fois les énergies pour obtenir l'énergie potentielle totale

$$E_p = -\frac{N^2\Phi_0 14\pi r_0^3}{3V} \quad (12)$$

Pour étudier la validité du modèle du gaz parfait, comparons cette énergie à l'énergie inter du gaz parfait monoatomique

$$\left| \frac{E_p}{U} \right| = \frac{N\Phi_0 r_0^3 28\pi}{9Vk_B T} \quad (13)$$

Le modèle du gaz parfait est donc valide aux faibles densités. En ordre de grandeur, à $T = 300\text{ K}$ avec $\Phi_0 \sim 1 \times 10^{-2}\text{ eV}$ et $r_0 \sim 5\text{ \AA}$ on trouve $E_p \sim 1 \times 10^{-2} \times U$. Dans les conditions normales de température et de pression, le modèle du gaz parfait est valide.

2.2 "Ponctuelles"

Dans le modèle du gaz parfait on fait l'hypothèse des molécules ponctuelles. Ce n'est valable tant que les collisions entre molécules restent un phénomène anecdotique.

On définit le *libre parcours moyen* d'une particule \bar{l} comme la distance qu'elle parcourt en moyenne sans rencontrer une autre particule de gaz. Elle vaut

$$\bar{l} = \frac{V}{N} \frac{1}{\sigma^2} \stackrel{\text{GP}}{=} \frac{k_B T}{\sigma^2 P} \quad (14)$$

Avec σ^2 la section efficace de collision.

Dans les CNTP, $\bar{l} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$. Il faut comparer ce libre parcours moyen à la distance typique entre les molécules. Plus le rapport est grand, plus les chocs sont rares. Cela correspond à une densité faible, c'est le domaine d'application du modèle du gaz parfait.

On peut également définir le volume exclu comme la somme des volumes de chaque particules Nb avec b le volume de chaque particule, si bien que le volume accessible à chaque particule est $V - Nb$.

2.3 "Classique"

Dans notre modèle de gaz parfait on a considéré les particules comme classiques. Or le monde est quantique, dans quelle conditions l'approximation classique est-elle valable ?

On compare la distance moyenne entre les particules d à la longueur d'onde thermique de De Broglie. λ_{DB} . Si $d \gg \lambda_{DB}$ les paquets d'ondes ne se recouvrent pas et les effets quantiques sont négligeables.

$$\lambda_{DB} = \frac{\hbar}{\sqrt{3mk_B T}}, d \sim \sqrt[3]{\frac{1}{n_v}} \quad (15)$$

Pour le dihydrogène dans les CNTP, $\lambda_{DB} = 0.2\text{ \AA}$ et $d = 30\text{ \AA}$, le gaz est classique. À l'inverse, les électrons dans un métal sont caractérisés par $\lambda_{DB} = 10\text{ \AA}$ et $d \sim 1\text{ \AA}$. Il faut considérer les effets quantiques pour un gaz d'électrons dans un métal.

Le gaz parfait est donc un modèle très raisonnables dans les conditions usuelles de pression et de température. Cependant les gaz réels peuvent s'éloigner de ces conditions expérimentales, on peut donc chercher un modèle plus raffiné pour mieux les décrire alors.



3 Le gaz de Van der Waals

3.1 Équation d'état

Dans le modèle de Van der Waals on vient prendre en compte le caractère non ponctuel et les interactions entre les particules dans l'équation d'état :

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T \quad (16)$$

a et b sont deux paramètres du modèle qui dépendent du gaz étudié.

- a quantifie les interactions attractives de Van der Waals entre les particules. Les particules sont attirées les unes aux autres ce qui diminue la pression. Le terme est lié à l'interaction entre deux particules d'où le terme en $\frac{1}{V^2}$
- b quantifie le volume qu'occupe une particule, les autres particules n'y ont pas accès. Le volume exclu à toutes les particules est donc Nb et finalement le volume accessible est $V - Nb$.

Des mesures de a et b on peut remonter aux paramètres Φ_0 et r_0 qui caractérisent l'interaction entre particules.

3.2 Propriétés du gaz de Van der Waals

Il est possible de tracer les isothermes de Van der Waals dans le diagramme de Clapeyron comme on l'a fait pour le gaz parfait. On obtient les courbes suivantes (figure 2).

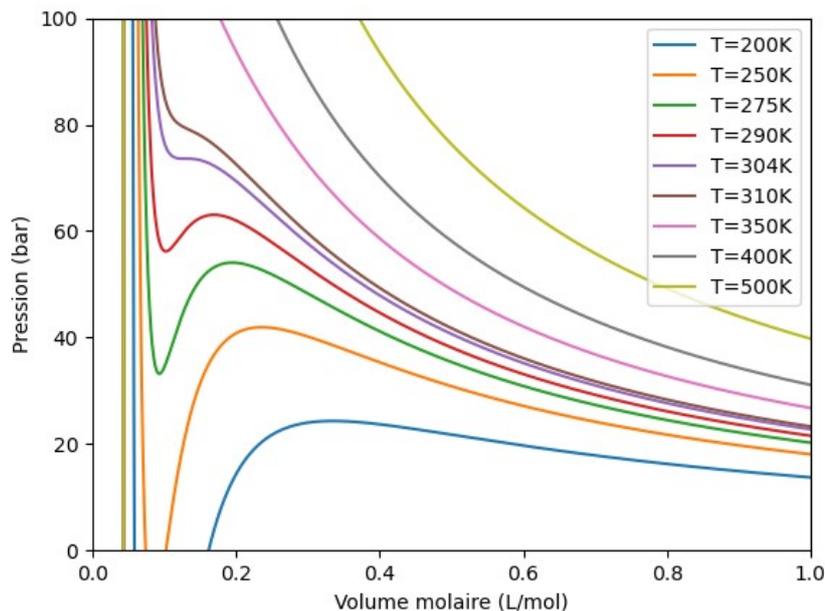


Fig. 2 : Isothermes de Van der Waals pour le CO_2

On observe deux comportements. À hautes températures on retrouve la forme des isothermes du gaz parfait. Par contre à des températures plus basses on remarque une allure totalement différente des isothermes avec notamment une zone où P est une fonction croissante de V . Ainsi dans cette zone si le gaz subit une pression P_{ext} faisant diminuer son volume, sa pression interne va diminuer donc son volume diminuera encore... C'est bien une zone d'instabilité et en réalité il se produit la *transition de phase*.

L'isotherme limite entre les deux domaines présente une tangente horizontale en un point qui est appelé le point critique. On peut calculer les coordonnées de ce point grâce à l'équation d'état. On peut montrer que pour tous les gaz le facteur de compressibilité $Z \equiv \frac{PV}{Nk_B T}$ est égal à $Z_c = \frac{3}{8} = 0.375$. En réalité ce rapport diffère en fonction des

gaz, on trouve notamment $Z_c = 0.31$ pour H_2 et $Z_c = 0.27$ pour le CO_2 . Le modèle du gaz de Van der Waals nous apporte un certain nombre de correction face au gaz parfait mais ne décrit pas parfaitement les gaz réels.

Conclusion

Au cours de cette leçon on a pu introduire et décrire les domaines d'application du modèle du gaz parfait, un modèle simple mais très utile en pratique. Ce modèle peut être raffiné en le modèle de Van der Waals qui permet notamment la prédiction de transitions de phase liquide-vapeur. La description des gaz est importante pour leurs applications dans les détentes, transitions de phases, etc. domaines notamment important pour les machines thermiques.

4 Questions et commentaires

4.1 Questions

-

4.2 Commentaires

-