

# LP11 GAZ REELS, GAZ PARFAIT

8 juin 2020

MONNET Benjamin &

## Niveau : L3

## Commentaires du jury

## Bibliographie

⚡ *Thermodynamique*, **DGLR**

⚡ *Physique statistique*, **DGLR**

⚡ *Thermodynamique*, **BFR**

→ p240 limite GP, intro GR

→ p47 limite GP, p350 théorie cinétique, p415 VdW et Viriel

→ Bien pour le cours

## Prérequis

- Mécanique du point
- Loi du gaz parfait
- Base de thermodynamique (énergie interne)
- Équipartition de l'énergie

## Expériences



## Table des matières

<b>1</b>	<b>Modèle du gaz parfait</b>	<b>2</b>
1.1	hypothèses	2
1.2	Pression cinétique	3
1.3	Propriétés énergétiques	3
<b>2</b>	<b>Validité du modèle du gaz parfait</b>	<b>4</b>
2.1	Limite de particules sans interaction	4
2.2	Limite des particules ponctuelles	5
2.3	Limite classique	5
<b>3</b>	<b>Modèle de Van der Waals</b>	<b>5</b>
3.1	Equation de Van der Waals	5
3.2	Conséquences du nouveau de Van der Waals	6
3.3	Développement de Viriel (facultatif)	6

## Introduction version longue

La thermodynamique s'est développé autour des machines thermiques parmi lesquelles il y a les machines à vapeur. Il a donc été vite important d'essayer de décrire les gaz. Nous allons voir différents modèles dans ce cours.

↗ BFR, p57

La loi des gaz parfaits est une loi empirique combinant :

- La loi de Boyle-Mariotte (1670)  $PV = \text{cste}$  à  $T$  fixée
- La loi de Charles (1798) à  $V$  et  $n$  fixés,  $P \propto T$
- La loi de Gay-Lussac : à  $P$  constant,  $V \propto T$
- La loi d'Avogadro-Ampère (1810) : 2 V de gaz identiques à même  $P$  et  $T$  ont le même  $n$

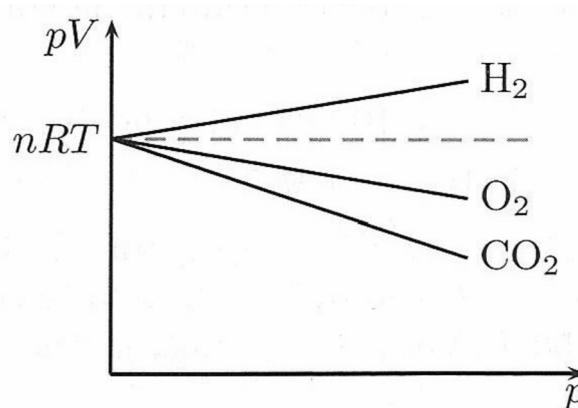
Finalement, la loi des gaz parfaits donnent :

$$PV = nRT$$

Il s'agit d'un loi **empirique et macroscopique** valable uniquement pour les gaz **classiques**. On peut aussi remarquer que cette loi est universelle : elle est valable pour tous les gaz ! Néanmoins, il ne faut pas oublier de préciser qu'elle suppose que :

- Les interactions entre les atomes de gaz sont négligées
- Le volume occupé par les atomes de gaz sont négligé

Il parait alors évident que la loi des gaz parfaits n'est d'une loi limite. Elle est en fait valable à "basse pression" uniquement. Pour s'en rendre compte, on peut regarder un diagramma d'Amagat :



On voit qu'à haute pression, le modèle du gaz parfait n'est plus valable. Nous reviendrons en détails sur les limites de ce modèle plus tard dans la leçon.

↓ On va maintenant essayer d'établir la loi des gaz parfaits avec un modèle microscopique.

## 1 Modème du gaz parfait

### 1.1 hypothèses

Pour le gaz en lui-même, on fait trois hypothèses : les molécules sont ponctuelles, sans interaction et on suppose qu'il y a un **chaos moléculaire**. Cela suppose que les positions et les vitesses sont aléatoirement réparties selon une même loi de probabilité pour toutes les particules.

Nous allons faire de plus 2 hypothèses d'ordre dstatistique :

- La densité  $n = \frac{N}{V}$  est uniforme

- Les vitesses sont isotropes et indépendantes. Il n'y a pas de direction privilégiée donc :

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} v_q^2$$

On peut en fait montrer avec ses arguments et l'équilibre thermodynamique que la distribution de vitesse de met sous la forme :

$$P(v) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$$

que l'on appelle loi de distribution de Maxwell-Boltzmann. Celle loi permet d'obtenir :

$$v_q^2 = \left( \frac{3k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

On remarque que la vitesse augmente avec la température : c'est de l'agitation thermique.

**ODG :**

gaz	H <sub>2</sub>	He	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
vitesse (m/s)	1934	1368	484	517	412

↓ Avec ces hypothèses, on a de quoi calculer la pression cinétique

## 1.2 Pression cinétique

La pression cinétique est la pression résultant des chocs des particules sur une paroi. On considère une paroi de normale  $Ox$ . La variation de quantité de mouvement d'une particule sur la paroi vaut :

$$\Delta \vec{p} = m(\vec{v}' - \vec{v}) = -2mv_x \vec{e}_x$$

Pendant  $\delta t$ , il y a  $\frac{1}{2}nSv_x\delta t$  (le 1/2 venant du fait qu'il n'y a qu'une des deux directions qui tapent sur la paroi) particules à la vitesse  $v_x$  qui arrive sur la paroi. Finalement, par action réciproque, la pression exercée sur la paroi par les particules vaut :

$$P = \left\langle \frac{-\Delta p}{\delta t S} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2}n2mv_x^2 \right\rangle = \frac{1}{3} \frac{N}{V} mv_q^2$$

En remplaçant l'expression de la vitesse par celle trouvée dans la partie précédente, on retrouve finalement :

$$PV = Nk_B T = nRT$$

## 1.3 Propriétés énergétiques

- **Pour un gaz monoatomique :** On a  $U = E_c + E_p$ . Pour un gaz parfait,  $E_p = 0$  donc  $U = E_c$ . Afin de rapidement déterminer l'énergie, on utilise le théorème de l'équipartition de l'énergie. On a alors  $E_c = U = \frac{3}{2}Nk_B T$ . On remarque alors que on trouve l'expression de la capacité calorifique à volume fixée :  $C_V = \frac{3}{2}nR$  et on peut aussi trouver  $C_P = \frac{5}{2}nR$  avec  $H=U+PV$ .
- **Pour un gaz diatomique :** le problème est plus compliqué : des degrés de liberté se rajoute (rotation, vibration) mais leur traitement est complexe.

↓ Bon, revenons un peu sur toutes les hypothèse là

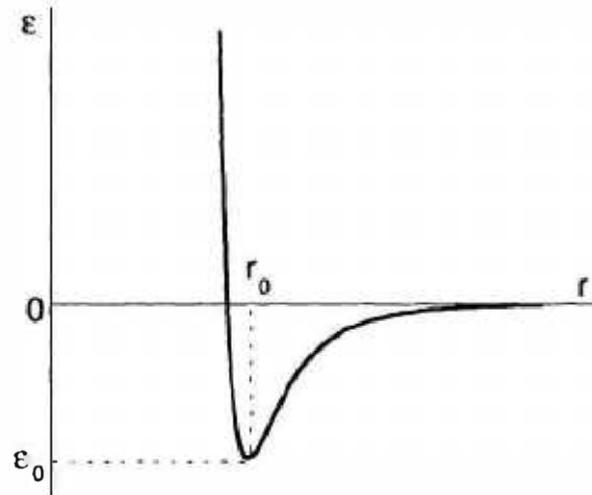


## 2 Validité du modèle du gaz parfait

### 2.1 Limite de particules sans interaction

⚡ Thermo, DGLR, p240

En réalité, il existe bel et bien des interactions entre les particules. On peut modéliser le potentiel entre deux particules par le potentiel de Lenard Jones :



$$V(r) = V_0 \left( \left( \frac{r_1}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_1}{r} \right)^6 \right)$$

La partie en  $r^6$  traduit les interactions VdW et la partie en  $r^{12}$  est empirique pour rendre compte de la non pénétrabilité des particules. Ce potentiel a un minimum en  $r_0$  d'une valeur de  $\epsilon_0$  dont les valeurs typiques sont 0.4 nm et  $10^{-2}$  eV (⚡ phy stat, DGLR, p51). L'ordre de grandeur de la distance d'interaction est  $r_0$  donc une molécule interaction en moyenne avec  $\frac{N}{V} \frac{4}{3} \pi r_0^3$  molécule. Or, ceci est vrai pour chaque molécule mais si on multiplie juste par N, on compte deux fois chaque interaction. Donc finalement, l'ordre de grandeur de l'énergie d'interaction potentiel est :

$$E_p \approx \frac{N}{2} \epsilon_0 \times \frac{N}{V} \frac{4}{3} \pi r_0^3$$

Finalement, l'hypothèse que nous avons faites est bonne si on a :

$$\frac{\langle E_c \rangle}{\langle E_p \rangle} \ll 1 \Leftrightarrow \frac{k_B T}{\epsilon_0} \frac{V}{N r_0^3} \gg 1$$

Autrement dit, l'hypothèse est d'autant plus vérifiée si la température est élevée (ou la pression basse) ou si le nombre de particules est faibles. A température ambiante et à pression atmosphérique, on trouve :

$$\frac{\langle E_c \rangle}{\langle E_p \rangle} \approx 1500$$

L'approximation est alors parfaitement justifiée.

⌋ *Mais qu'en est-il de l'approximation des particules ponctuelles ?*



## 2.2 Limite des particules ponctuelles

✦ J'intègre p805

Nous avons considéré les particules comme ponctuelles. Néanmoins, cela reste une approximation qui vient du fait que l'on considère que la distance moyenne entre les molécules est grande devant leur libre parcours moyen : les collisions sont alors négligeables et le volume des particules est alors anecdotique. La distance caractéristique entre molécule vaut juste  $\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$  mais qu'en est-il du libre parcours moyen ?

Schéma

Il n'y a qu'une seule particule dans le volume  $\pi d^2 l_p$ . Autrement dit,  $\pi d^2 l_p = \frac{V}{N} \Leftrightarrow l_p = \frac{V}{N\pi d^2}$ . L'approximation est donc valable si

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \ll \frac{V}{N\pi d^2}$$

Prenons par exemple 1L d'Argon à 273.15 K à pression atmosphérique. On a :  $L = 3nm$ ,  $d \approx 3.10^{-1}m$  d'où  $l_p = 118nm$  et  $\frac{l_p}{L} = 40$ . L'approximation semble encore une fois bien justifiée dans les CNTP.

## 2.3 Limite classique

✦ Thermo, DGLR, p48

Les phénomènes quantiques ne rentrent pas en compte tant que l'action est très grande devant  $\hbar$ . Autrement dit, tant que :

$$mv_q L \gg 1 \Leftrightarrow d \gg \lambda$$

où  $\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{3mk_B T}}$  est la longueur d'onde de De Broglie.

**ODG** : pour l'hydrogène à température ambiante,  $\lambda \approx 0.4 \cdot 10^{-10}m$  et  $L = 34.10^{-10}m$  à pression atmosphérique. Encore une fois, l'hypothèse est vérifiée.

Finalement, dans les CNTP, les approximations du gaz parfaits semblent bien vérifiées. Néanmoins il est possible d'améliorer notre modèle pour qu'il fonctionne sur les gammes plus étendues. On restera néanmoins dans un cadre classique, le cadre quantique étant en général évitable et fastidieux.



On va donc maintenant s'intéresser à un modèle qui représente beaucoup mieux les gaz réels : le modèle de VdW

## 3 Modèle de Van der Waals

### 3.1 Equation de Van der Waals

Afin de palier à l'approximation des particules ponctuelles sans interaction, Van der Waals propose :

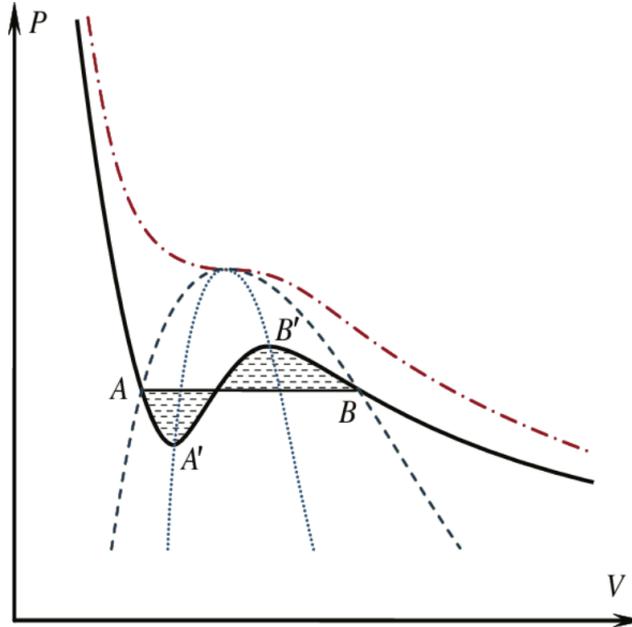
$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

- $a$  est le terme de cohésion et permet de rajouter les interactions entre les molécules en modifiant la pression. On multiplie par  $n^2$  car les interactions se dénombrent en  $\frac{n(n-1)}{2}$
- $b$  est le covolume molaire et représente la place que prend une molécule au volume total (d'où le  $\times n$ )

## 3.2 Conséquences du nouveau de Van der Waals

☞ Phy stat, DGLR, III.G/ BFR

On sait qu'une phase est stable seulement si  $\frac{\partial P}{\partial V}_T > 0$ . Néanmoins, si on trace les isothermes de VdW, on se rend compte qu'à partir d'une température critique  $T_C$ , ce critère n'est plus vérifié. Le système est donc instable. Pour se stabiliser, il va se scinder en deux phases : on a donc une transition de phase.



Code Python

Les coordonnées du point critique :

$$V_C = 3b \quad T_C = \frac{8a}{27Rb} \quad P_C = \frac{a}{27b^2}$$

On remarque alors que ce qu'on appelle le facteur de compressibilité  $Z = \frac{PV}{nRT}$  ne dépend pas du gaz considéré avec ce modèle et vaut  $\frac{3}{8}$ , ce qui n'est pas vrai pour les gaz réels.

En somme, le modèle de VdW permet d'expliquer les transitions de phase mais reste encore un modèle qui n'est qu'une approximation des gaz réels.

## 3.3 Développement de Viriel (facultatif)

☞ Thermo, DGLR p243, phy stat, DGLR p711

Le développement de Viriel consiste à développer un maximum la fonction d'état pour se rapprocher autant que possible du modèle du gaz réel :

$$\frac{PV}{nRT} = 1 + \frac{n}{V} B_2(T) + \frac{n^2}{V^2} B_3(T) + \dots$$

On obtient avec cette formule une précision de 99.96 % jusqu'à 100 bars en ne gardant que les trois premiers ordres.

VdW c'est pas Viriel ordre 2! ☞ Phy stat, Diu, V.C p711

## Questions

- 

## Remarques

-