

## LP11 - Gaz réels, gaz parfaits

Gauthier Legrand et Francis Pagaud

27 juin 2020

### Bibliographie

- Thermodynamique, **Pérez** chapitre 2 (GP), 9 (gaz réel), 16 et 17 (limite basse température)
- Thermodynamique, **Diu** chapitre 6
- Physique statistique, **Diu** Gaz réel, Viriel
- Thermodynamique, **BFR** chapitre 3 et 4 (GP), 11 (gaz réel)
- Physique expérimentale, **Jolidon** expérience SF<sub>6</sub> page 370
- Physique tout-en-un PCSI, **Salamito**, Dunod (description simpliste de la pression cinétique).
- [https://users.lal.in2p3.fr/puzo/thermo/cours\\_thermo.pdf](https://users.lal.in2p3.fr/puzo/thermo/cours_thermo.pdf) cours ulm (la table des matières est à la fin)

### Pré-requis :

- Mécanique du point et du solide (pour les énergies de rotation)
- Thermodynamique classique : énergie interne, enthalpie
- Théorème d'équipartition de l'énergie
- Longueur d'onde de de Broglie
- Interactions de Van der Waals
- Coefficients calorimétriques
- 

### Table des matières

|          |                                            |          |
|----------|--------------------------------------------|----------|
| <b>1</b> | <b>Le modèle du gaz sans interaction</b>   | <b>2</b> |
| 1.1      | Hypothèses . . . . .                       | 3        |
| 1.2      | Pression cinétique . . . . .               | 3        |
| 1.3      | Énergie interne d'un gaz parfait . . . . . | 3        |

|                                                      |          |
|------------------------------------------------------|----------|
| <b>2 Limites du modèle du gaz parfait</b>            | <b>5</b> |
| 2.1 Particules classiques                            | 5        |
| 2.2 Particules ponctuelles                           | 5        |
| 2.3 Particules sans interaction                      | 5        |
| <b>3 Le gaz réel comme correction du gaz parfait</b> | <b>6</b> |
| 3.1 Équation de Van der Waals                        | 6        |
| 3.2 Détente de Joule-Gay-Lussac                      | 6        |
| 3.3 Coefficient de compressibilité                   | 7        |
| Remarques générales                                  |          |
| Reste à faire                                        |          |

## Commentaires du jury

**2017** Les corrections apportées au modèle du gaz parfait doivent s'appuyer sur des analyses physiques et pas seulement sur des développements calculatoires. La leçon ne peut pas se limiter aux modèles du gaz parfait et du gaz de van der Waals. L'utilisation d'un diagramme enthalpique permet notamment de voir les limites des modèles.

**2015** Les discussions d'ordres de grandeurs sont importantes et l'appui sur des diagrammes thermodynamiques recommandé. La distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann est trop souvent méconnue.

**2014** Les candidats doivent avoir réfléchi à la notion de collision à l'échelle moléculaire et prendre du recul vis-à-vis du modèle des sphères dures. Le calcul de la pression cinétique doit être fait avec soin. Il faut préciser à quel moment intervient la moyenne statistique des grandeurs microscopiques. Les limites du modèle du gaz parfait et le cas des gaz réels doivent occuper une partie significative de la durée de la leçon.

## Introduction

Le modèle du gaz parfait est bien connu. **sur slide faire l'historique des grandes découvertes (Boyle-Mariotte 1670,** On se propose dans cette leçon d'avoir un regard critique sur ce modèle, en comprenant tout d'abord d'où il vient puis en voyant ces limites et finalement comment prendre en compte des corrections.

## 1 Le modèle du gaz sans interaction

Pérez chapitre 2 et BFR chap 3 et 4

SF<sub>6</sub>

On mesure  $P$  et  $V$  à  $T$  fixée, on trace  $P$  en fonction de  $1/V$  pour quelques basses pressions. Ça semble marcher !

## 1.1 Hypothèses

On détaille les hypothèses du Pérez (tout débattu du chap 2)

- Densité de particule homogène
- Chocs élastiques : pas de perte d'énergie
- Chaos moléculaire : les directions des vitesses sont aléatoires, mais équilibre thermodynamique (pression et température sont bien définies)
- Isotropie des vitesses
- Symétrie sphérique de la probabilité d'avoir une vitesse dans une direction.

Pour les deux derniers points ça peut valoir le coup de détailler la répartition de Maxwell-Boltzmann

C'est la théorie cinétique des gaz. Pour le modèle du gaz parfait on suppose de plus :

- Pas d'interaction entre les particules
- Sphère dure de diamètre négligeable devant la distance moyenne entre les particules (faire odg on connaît la masse volumique de l'air et sa masse molaire moyenne  $\rho = \frac{m}{V} = \frac{NM}{N_A V}$ , donc la distance interparticule vaut environ  $d = \sqrt[3]{V/N} = \sqrt[3]{\frac{M}{N_A \rho}} \simeq 1\text{nm}$ , à comparer au libre parcours moyen  $l_{pm} = 10^{-7}\text{m}$ )

**Transition :** Ces hypothèses semblent au premier abord raisonnable, voyons ce qu'il en découle.

## 1.2 Pression cinétique

Dunod PCSI page 809 (et BFR avec la distribution de Maxwell) **schéma sur slide**

On parle de pression cinétique parce qu'elle vient seulement de l'énergie cinétique des particules, par opposition à la pression dynamique.

Modèle simpliste où on ne considère que 6 directions possibles pour la vitesse et on considère une seule norme de vitesse possible : la vitesse quadratique moyenne  $u^* = \sqrt{3mk_B T/m} \simeq 500\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  (théorème d'équipartition de l'énergie). On peut facilement prendre en compte la distribution de vitesse de Maxwell-Boltzmann, c'est un poil plus long. Il faut de toute manière être au point dessus pour les questions.

Faire le calcul en faisant des beaux schémas. On démontre alors la loi des gaz parfaits.

Il faudrait sûrement faire la distinction entre température cinétique et température absolue

**Transition :** On a démontré dans ce cadre la fameuse équation du gaz parfait. Essayons maintenant de retrouver les résultats vus en thermodynamique classique.

## 1.3 Énergie interne d'un gaz parfait

Pérez page 51

On se concentre d'abord sur le cas monoatomique. On considère que le gaz n'a pas de mouvement macroscopique (son centre d'inertie est fixe).

On fait le bilan des degrés de liberté donnant lieu à une énergie quadratique

— Translation dans les 3 directions : potentiel nul donc ne donne pas de composante

- Énergie cinétique dans les 3 directions : elles sont indépendantes (isotropie) et quadratique

On est à l'équilibre thermodynamiques, le théorème d'équipartition donne donc pour les  $N$  particules qui constituent le gaz  $U = \frac{3}{2}Nk_B T$ , on en déduit la capacité calorifique à volume constant  $C_v = \frac{\partial U}{\partial T}|_V = \frac{3}{2}Nk_B$ . C'est le résultat connu, ouf.

De même on trouve  $H = U + PV = \frac{5}{2}Nk_B T$  et  $C_v = \frac{\partial H}{\partial T}|_P = \frac{5}{2}Nk_B$ . On retrouve la loi de Mayer.

Au passage on a démontré que le gaz parfait suit les deux lois de Joule : pour un gaz parfait  $U(T)$  et  $H(T)$  seulement.

Il y a en fait équivalence entre  $PV = nRT$  et suivre les deux lois de Joule (ref BFR page 240). C'est un peu long pour l'intégrer dans la leçon, et y a pas besoin du modèle microscopique, si le ketchup suit les deux lois de Joule alors c'est un GP. J'ai pas trouvé de ref, du coup je refais tout le calcul ici.  $\delta Q_{rev} = C_v dT + l dV = C_p dT + k dP$ .

- Si  $PV = nRT$ . Avec l'entropie on trouve  $l = T \partial P / \partial T = P$  et  $k = T \partial V / \partial T = -V$ . On en déduit avec le premier principe que  $dU = C_v dT + (l - P) dV = C_v dT$ , idem pour  $C_p$
- Si les deux lois de Joule.  $dU = C_v dT$  donc le premier principe donne  $dS = C_v / T dT + P / T dV$ , identité de Maxwell :  $\partial(P/T) / \partial T = 0$  donc  $P/T = f(V)$ , idem avec l'enthalpie on trouve alors  $V/T = g(P)$ . En secouant tout ça on trouve  $PV \propto T$ , le  $n$  apparaît via l'extensivité, puis il reste à introduire la constante des gaz parfait.

### **schéma sur slide**

Molécules diatomiques : Diu phy stat page 339

On montre le graphe de  $C_v(T)$ , aux températures ambiantes il faut considérer a priori 3 degrés de libertés supplémentaires dus à la rotation, qui sont aussi des ddl indep et quadratiques. Ces rotations sont possibles grâce à l'agitation thermique. Comme en mécanique quantique c'est  $p^2/2m$  qui compte, ici le terme de la rotation c'est  $L^2/2I$  donc cette énergie est faible pour des forts moments d'inertie. Ces ddl sont donc possible seulement lorsque  $k_B T > E_{rot}$ , ce qui ne donne que 2 ddl pour les températures habituelles. Pour les rotations selon des axes perpendiculaires le moment d'inertie est assez grand ( $I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$ ) et on a une température de dégel  $T_{degel} \simeq 50K$ .

C'est d'ailleurs ce qui explique qu'on néglige la rotation même pour les sphères : on considère un sphère de rayon  $R \simeq 10^{-15}m$  et  $I = \frac{2}{5}mR^2$  d'où  $T = \hbar^2/2Ik_B \simeq 10^1 K$

**Transition** : Expérimentalement ça ne marche pas très bien quand on augmente la pression ou diminue la température.

**SF<sub>6</sub>**

On continue en prenant des pressions plus élevées, puis surtout on passe en représentation d'Amagat. Ça ne marche plus aussi bien. Pire encore, le modèle du GP ne prévoit pas de transition de phase.

## 2 Limites du modèle du gaz parfait

### 2.1 Particules classiques

Pages 44 et 48 du Diu de phy stat.

Comme on l'a vu il y a une dépendance de la capacité calorifique avec la température, notamment si on fait tendre  $T$  vers 0 on s'attend à ce que tous les ddl soient gelés. Que se passe-t-il concrètement ?

Premièrement on voit que la vitesse quadratique moyenne tend vers 0, dans le modèle du gaz parfait on négligeait l'énergie potentielle devant l'énergie cinétique, on voit bien que cela va poser des problèmes.

Une autre hypothèse fondamentale a été de considérer le système classique, c'est-à-dire que les grandeurs physiques qui ont la dimension d'une action doivent être très grande devant  $\hbar$ . Dans le cas du gaz parfait, on doit alors comparer  $mu^*d \gg \hbar$  où  $d$  est la distance moyenne entre les particules. Cette expression se traduit par  $d \gg \lambda_{DB}$  la longueur d'onde de De Broglie. Cette longueur donne l'extension de la fonction d'onde associée à la particule, on néglige le caractère quantique quand le recouvrement entre les fonctions d'onde des particules est faible.

odg : dans notre cas on avait  $d \simeq 1\text{nm}$  et  $\lambda_{DB} = \frac{\hbar}{\sqrt{3mk_BT}} \simeq 0,1\text{nm}$ .

Cette approximation est donc valide pour la température ambiante et plus élevée. Quand  $T$  diminue cela devient faux. Les résultats du théorème d'équipartition deviennent eux aussi faux puisque celui-ci suppose le système classique.

**qu'est-ce que ça change concrètement de devoir le considérer quantique ?**

Pauli et quantification de l'énergie

### 2.2 Particules ponctuelles

Pérez page 60 ou BFR page 91

On trouve  $l_{pm} = \frac{1}{n_v r^2} \simeq 1\mu\text{m}$ . Pour que les chocs soient négligeables il faut que le libre parcours moyen soit très grand devant la distance interparticule. Il faut donc que la densité soit faible, ie que la pression soit faible, c'est cohérent avec ce qu'on a vu pour le  $\text{SF}_6$

Temps entre deux chocs :  $\tau = l_{pm}/u^* \simeq 10^{-10}\text{s}$ , **ça semble pas si anecdotique en fait...**

### 2.3 Particules sans interaction

Diu phy stat page 50 et Diu thermo page 240

En prenant en compte les interactions de Van der Waals et une répulsion stérique (qui est en fait une conséquence de l'exclusion de Pauli pour le nuage électronique de deux molécules se rapprochant), que l'on peut modéliser par le potentiel de Lennard-Jones, que l'on écrit  $E(r) = u_0 ((r/r_0)^{12} - (r/r_0)^6)$ .

En ordre de grandeur, l'énergie due à ce potentiel vaut  $u_0 \simeq 1\text{eV}$  et  $r_0 \simeq 1\text{\AA}$  puisqu'on est à l'échelle atomique. Une particule interagit avec environ  $\delta N \simeq r_0^3 N/V$  particules,  $r_0$  étant l'échelle d'interaction du potentiel. Donc à l'échelle de tout le gaz on a  $E_p \simeq N\delta N u_0$ , qu'il faut comparer à l'énergie cinétique  $E_c \simeq Nk_B T$ .

Ainsi la condition pour négliger ces interaction est

$$\frac{k_B T}{u_0} \cdot \frac{V}{r_0^3 N} \gg 1$$

Il faut donc que la température soit basse et la densité faible. Dans les CNTP ce rapport vaut  $10^3$  donc on est bon.

**Transition :** Le modèle du gaz parfait est donc peu fiable pour les basses températures (100 K) et les grandes densités

### 3 Le gaz réel comme correction du gaz parfait

#### 3.1 Équation de Van der Waals

*Source : Ngô, Physique statistique intro, 3e édition, p. 217*

Correction du volume : Gaz de Clausius. Comme on l'a vu, le volume des particules n'est pas toujours négligeable. Le volume accessible aux particules n'est donc pas le volume de l'enceinte. On écrit alors  $P(V - Nb) = Nk_B T$ . En ordg  $b$  est le covolume et vaut  $b = \frac{4\pi}{3} D^3$  ( $D$  étant le diamètre des particules).

Correction de la pression : Interactions de Van der Waals Physiquement les particules sont attirées les unes aux autres via les interaction stabilisantes de VdW, on s'attend donc à une diminution de la pression par rapport au GP. Calculons la pression à partir de  $P = \frac{\partial U}{\partial V}$ . On a  $U = U_{GP} + U_{VdW} = \frac{3}{2} Nk_B T + N r_0^3 \frac{N}{V} u_0$

Donc on trouve  $P = P_{GP} - a \frac{N^2}{V^2}$

Finalement cela donne

$$(P - a \frac{N^2}{V^2})(V - Nb) = Nk_B T$$

On montre tout ça sous Python : on retrouve le comportement du GP pour les faibles températures et les faibles densités. On montre que cette équation donne des zones d'instabilités -concavité de  $P(V)$ - donc potentiellement des transition de phase.

**Sur slide :** montrer des courbes expérimentales de diagramme d'Amagat. (Diu thermo page 255)

**Transition :** Historiquement le modèle du GP a été mis en défaut à cause des détentes de Joule-Thompson et Joule-Gay Lussac. Voyons si ce modèle fait mieux. **à checker point de vue historique**

#### 3.2 Détente de Joule-Gay-Lussac

BFR page 233 Joule-Thomson c'était plus compliqué et fallait rentrer dans plus de détails.

Présentation sur slide

Premier principe :  $dU = 0 = \frac{\partial U}{\partial T}|_V dT + \frac{\partial U}{\partial V}|_T dV$

Dans le cas du gaz de Van der Waals on sait que  $U(T, V)$ , donc il est attendu que  $dT \neq 0$ . Physiquement, on augmente le volume total accessible, donc on éloigne les particules.

Comme les particules sont attirées les unes aux autres cela coûte de l'énergie de les éloigner, donc leur énergie cinétique doit diminuer, donc la température diminue.

À partir des coefficients calorimétriques on a  $\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_U = \frac{P - l}{C_V} = \frac{P}{C_V}(1 - \beta T)$  (qui est nul pour un GP puisque  $\beta = 1/T$ ).

On secoue tout ça en utilisant l'équation de Van der Waals et on trouve  $\Delta T < 0$   
odg :

**Sur slide** : c'est cool ça marche bien, mais pas pour le dihydrogène pour lequel on observe un échauffement. **autre ref que BFR ?? pourquoi le dihydrogène ??**

**Transition** : D'autres pistes pour le gaz réel ?

### 3.3 Coefficient de compressibilité

Diu Phys stat page 704 [https://fr.wikipedia.org/wiki/Facteur\\_de\\_compressibilite](https://fr.wikipedia.org/wiki/Facteur_de_compressibilite)

$$Z = \frac{PV}{nRT}$$

Au point critique le gaz de Van der Waals donne  $Z_c = 3/8$ , ce qui n'est pas le cas expérimentalement. **Sur slide** : montrer des courbes expérimentales de  $Z$  pour plusieurs gaz

Pour finir on parle du développement du Viriel pour prendre en compte d'autres corrections. **Interprétation physique des premiers termes ?**

[https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89quation\\_du\\_viriel](https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89quation_du_viriel)

## Conclusion

*Ouvertures possibles* : comment toucher des petrodollars ? faire de la recherche sur les mélanges de gaz réels (on extrait du propane et/ou du butane, mélangé au méthane).

## Commentaires pendant la prépa aux oraux

— [https://fr.wikipedia.org/wiki/Gaz\\_parfait\\_relativiste](https://fr.wikipedia.org/wiki/Gaz_parfait_relativiste) On peut rajouter l'hypothèse dans le modèle, mais faut être au taquet je pense

## Questions

- Dans quels limites l'atmosphère est un gaz parfait ? Comment en convaincre un élève ?
- Comment obtenir l'équation de Van der Waals à partir du modèle d'interactions de Van der Waals ? Théorème du viriel.
- Détails sur les interactions de Van der Waals ? En  $1/r^6$ , induit-induit, permanent-permanent, induit-permanent, (London, Debye..)

- Modèle qui justifie qu'à haute température, on doit prendre en compte de nouveaux degrés de liberté pour le cas diatomique ? Mécanique quantique qui gèle des degrés de liberté, à température ambiante c'est la rotation qui est activée.
- Peut-tu préciser à quel modèle appartiennent les hypothèses présentées ? Molécules ponctuelles et sans interaction : gaz parfait. Chaos moléculaire : approche statistique de la théorie cinétique des gaz. Commencer par présenter les hypothèses de l'approche statistique.
- Qu'est-ce que la température d'inversion de Joule-Thomson ? C'est la température au-dessus de laquelle l'expansion occasionnera une augmentation de la température, et au-dessous de laquelle elle occasionnera une diminution de la température du gaz. Pour la plupart des gaz au voisinage de la pression atmosphérique, cette température d'inversion de Joule-Thomson est relativement élevée (nettement supérieure à la température ambiante), et le gaz peut donc être refroidi sous l'effet de l'expansion. Une exception notable est l'hélium qui a une température d'inversion de 40K : obtenir de l'hélium liquide est donc bien plus difficile que de l'azote liquide par exemple.
- L'hypothèse d'homogénéité de la densité moléculaire peut-elle être remise en cause ? Oui, lorsqu'un fort gradient de concentration existe, le champ électrique intervient.
- Peut-on toujours appliquer la statistique de Maxwell-Boltzmann ? Elle convient pour des énergies thermiques  $k_B T \gg E$ .
- Le modèle du gaz parfait dépend-il de la nature élastique ou inélastique de la collision ? Non, par effet statistique, le résultat ne dépend pas de la nature de la collision (Ref. J.Ph.Pérez, Thermodynamique).
- Dans le modèle du GP, les molécules sont considérées comme ponctuelles et sans interaction entre elles. Qu'en est-il des chocs ? Les interactions entre molécules sont considérées comme inexistantes en dehors des chocs des molécules avec la paroi.
- Pourquoi le dernier degré de rotation d'une molécule diatomique ne rentre pas en compte dans le calcul du théorème d'équipartition ?
- Le modèle du gaz parfait est-il valable hors équilibre ? Quelle est l'origine du théorème d'équipartition ?
- Ordre de grandeur du  $\Delta t$  intervenant dans le calcul de la pression cinétique pour estimer le nombre de chocs par unité de temps ?
- Définition de la pression « cinétique » : en opposition à quoi ? Est-ce que les billes rebondissent vraiment sur la paroi ou est-ce plus compliqué ?
- Si les molécules sont ponctuelles et sans interaction, comment le gaz peut-il thermaliser ? Problème intrinsèque au gaz parfait, puisqu'on considère qu'on est à l'équilibre thermique.
- Pourquoi l'énergie cinétique d'un gaz est environ  $Nk_B T$  ?
- Comment mesurer des valeurs de rayons de sphère dures (dans la loi de VdW par exemple ou pour le libre parcours moyen), de distance d'interaction typique pour le potentiel de Lennard-Jones ?
- Pour la limite quantique, dans Heisenberg comment passez vous de  $dx dp \gg h$  à  $x p \gg h$  ?

Equation d'état pour le gaz d'électrons ? Distribution de Maxwell-Boltzmann n'est plus



valable. On utilise la distribution de Fermi ou de Bose-Einstein. Condensation de Bose-Einstein. A très basse température.

Comment justifier l'expression de la longueur d'onde de de Broglie ?

Meilleure définition de gaz réel ? Gaz réel : gaz qui existe dans la nature, on fait des modèles théoriques qui le décrit plus ou moins précisément.

Autres équations d'état que VdW ? Clausius

Comment trouve-t-on la pression de vapeur saturante sur le diagramme PV ? Equivalent sur le graphe énergie libre-volume ? Palier tel que les aires sont égales (méthode de Maxwell)

Limites du gaz de VdW ? Expériences qui permettent de les montrer ? Détente de Joule-Gay-Lussac.

Explications développement du viriel ?

Exemples d'utilisation des points triple et critique ? Propriétés particulières ? Physicien qui les a décrit ? Landau

Différence détente de Joule-Gay-Lussac et Joule-Thomson ?