

LP 11 - GAZ RÉELS, GAZ PARFAIT

2018/2019

"Luc Ferry ta g*****, philosophe de mes deux"
P.POUTOU

Hugo Remise-Charlot & Camille Normand

Niveau : CPGE/L2

Commentaires du jury

Bibliographie

↗ *Thermodynamique*, **Perez**

→ Chap 2 et 9, pour des ordres de grandeur et une approche différente

↗ *Thermodynamique*, **Diu**

→ p240, des trucs super cools

↗ *Physique statistique*, **Diu**

→ Compléments IA p47, III.B p329, III.G p415, des trucs giga cools

Prérequis

- Mécanique du point
- Thermodynamique
- Equation d'état des gaz parfaits
- Longueur d'onde thermique de De Broglie
-

Expériences

- ☛ Compression d'un gaz de SF6

Table des matières

1	Modèle du gaz parfait	2
1.1	Hypothèses du modèle du GP	2
1.2	Pression cinétique	3
1.3	Energie interne (monoatomique)	3
1.4	Diatomique	4
2	Domaine de validité du modèle	4
2.1	Potentiel de Lennard-Jones	4
2.2	Limite de particules sans interaction	4
2.3	Limite de particules ponctuelles	5
2.4	Limite quantique	5
3	Gaz réels	6
3.1	Gaz de Van der Waals	6
3.2	Propriétés macro des gaz de VdW	6

Introduction

En thermo, on a vu qu'on avait besoin d'une équation d'état pour pouvoir décrire le comportement du système. On va étudier ici les équations d'état régissant le comportement de gaz **pur**. Premier cas : Gaz parfait : modèle pour décrire le comportement des gaz, associé à une équation d'état : $PV=nRT$. Gaz réel : ne vérifie pas ce modèle, pour lesquels il faut une autre équation d'état. Plusieurs sont possibles, aucune n'est "exactement vraie". On va s'intéresser à ces deux notions, d'abord établir un modèle du gaz parfait, puis ses limites, et ensuite discuter d'une autre équation d'état : celle de van der Waals.

1 Modèle du gaz parfait

Objectif de cette section : établir l'équation d'état et quelques caractéristiques du gaz parfait à partir d'un modèle microscopique du gaz.

1.1 Hypothèses du modèle du GP

On considère un gaz de N molécules, de l'ordre du nombre d'Avogadro, (pour l'instant, polyatomique ou monoatomique), de masse m , dans un volume V à la température T .

3 hypothèses concernant le gaz : les molécules sont **ponctuelles** et **sans interaction**, et hypothèse de **chaos moléculaire** : les positions et vitesses des particules sont aléatoires avec une même distribution de probabilité pour toutes les particules.

2 hypothèses "statistiques" : sur les positions : en l'absence de champ extérieur, la densité particulaire est uniforme $n^* = \frac{N}{V}$. En ODG, on prendra $n^* = 10^{25} m^{-3}$

sur les vitesses : les vitesses sont isotropes et indépendantes : lois de proba identiques pour les 3 composantes, il n'y a que la norme du vecteur vitesse qui compte.

$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$ et $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ donc

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

avec v_q la vitesse quadratique moyenne.

Avec ces hypothèses, on peut montrer qu'à une certaine température T , la loi de distribution des vitesses se met sous la forme :

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

que l'on appelle loi de distribution des vitesses de Maxwell. On peut calculer v_q^2 :

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

Représentation graphique courante dans les ouvrages (Perez, Diu etc). Discussion rapide : la vitesse quadratique augmente quand la température augmente (agitation thermique), mais la dispersion aussi augmente (on peut ici parler du refroidissement d'atomes).

ODG de vitesses en m/s (Perez p35) :

H2	He	O2	N2	CO2
1934	1368	484	517	412

Avec des vitesses quadratiques plus élevées, la probabilité de dépasser la vitesse de libération est plus importante = plus de chances de sortir de l'atmosphère = peut être une raison de l'absence de H2 et He dans l'atmosphère (proportion négligeable comparé à O2 et N2)

| A partir de ce modèle micro, on peut chercher à revenir au comportement du gaz à l'échelle macro, en particulier la pression



1.2 Pression cinétique

Pression cinétique = pression résultant du choc des molécules sur les parois = de leur énergie cinétique. La pression est définie comme :

$$\delta F = P \times \delta S$$

On suppose les collisions élastiques ($v'_x = v_x$). Une molécule subit lors d'une collision une variation de sa quantité de mouvement :

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

Pendant δt , les particules percutant la paroi sur la surface A se trouvent dans un cylindre de volume $\delta V = v_x \delta t \times A$. Le nombre de particules percutant effectivement la paroi est $\frac{1}{2} \frac{N}{V} \times \delta V$ (le nombre de particules dans le volume, et il n'y a qu'une direction sur 2 qui va effectivement tapé la paroi).

Le système molécule + paroi, supposé isolé, ne subit pas de variation de quantité de mouvement :

$$\delta \vec{p}_{tot} = \delta \vec{p}_{paroi} + \delta \vec{p}_{molécules} = \vec{0}$$

Finalement, en moyenne, la paroi subit une force telle que :

$$\delta F = \frac{\delta \vec{p}_{paroi}}{\delta t} = -\frac{\delta \vec{p}_{molécules}}{\delta t} = \left\langle \frac{1}{2} \frac{N}{V} \delta V \times 2mv_x \right\rangle = \frac{1}{3} \frac{N}{V} mv_x^2 \times \delta S$$

en utilisant que $v_x^2 = \frac{1}{3} v_q^2$.

On trouve ici une expression de P_{cin} en fonction de v_q^2 . on identifie avec l'expression précédente, on obtient alors : $PV = NkT = nRT$



Autres grandeurs macro d'intérêt : l'énergie interne, et l'enthalpie

1.3 Energie interne (monoatomique)

On se place ici dans le cas d'un gaz parfait **monoatomique** : gaz rares He, Ar, Ne. Déterminons son énergie interne.

$$U = E_c + E_p$$

avec E_c et E_p les énergies cinétique et potentielle des particules, et $E_p = 0$ (pas d'interactions). On a alors :

$$U = \sum_{atomes} E_{cin_i} = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

On observe ici le **théorème d'équipartition de l'énergie** : Si on considère un atome, il possède 3 degrés de liberté : translations selon les 3 directions de l'espace. Chaque degré de liberté apporte une contribution de $\frac{1}{2} k_B T$ au gaz. Avec N molécules, on retrouve bien le résultat.

On peut alors noter $U = C_V T$ avec $C_V = \frac{3}{2} n R$ la capacité calorifique de n moles d'un GP monoatomique. On trouve également $H = U + PV = \frac{5}{2} n R T$ d'où $C_P = \frac{5}{2} n R$.

On a vu ces grandeurs dans le cas monoatomique, mais qu'en est-il dans les cas plus compliqués de molécules polyatomiques ? Intéressons-nous au cas diatomique.



1.4 Diatomique

Graphes représentant $\frac{C_V}{R}$ en fonction de la température : La valeur de C_V change avec la température. Si on reprend le théorème d'équipartition de l'énergie, on l'interprète comme de nouveaux degrés de liberté accessibles pour chaque molécule. Ces degrés de liberté sont "gelés" en-dessous d'une certaine température.

- Molécules diatomiques rigides : 2 degrés de liberté liés à la rotation : $U = \frac{5}{2}Nk_B T$
- Molécules diatomiques non-rigides : vibrations autour d'une certaine position d'équilibre. On a un oscillateur harmonique à une dimension. 2 degrés de liberté supplémentaire, position relatives des deux atomes + vitesses relatives : $U = \frac{7}{2}Nk_B T$

Des calculs d'ODG sont possibles (cf phystat Diu) pour les températures mises en jeu.



Eh bien on aimerait bien vérifier tout ça tout de même !



Compression de SF6 : PV non constant + transition de phase ! Ce n'est pas prévu dans le cadre de notre modèle et on va donc chercher à déterminer le domaine de validité de nos hypothèses.

2 Domaine de validité du modèle

2.1 Potentiel de Lennard-Jones

On a négligé l'énergie potentielle des particules liée à leurs interactions. On va donc ici vérifier dans quel cadre cette approximation est justifiable en introduisant le potentiel de Lennard-Jones, qui traduit les interactions de VdW entre les molécules :

$$V(r) = 4V_0 \left(\left(\frac{r_1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_1}{r} \right)^6 \right)$$

Explication : le terme en $1/r^{12}$ correspond à la répulsion entre deux molécules. D'après Diu (Thermodynamique et Physique Statistique), ce terme ajouté ad hoc (je sais pas si on dit comme ça) rend compte du principe de Pauli, les nuages électroniques des deux molécules ne pouvant être dans le même état. Le terme en $1/r^6$ correspond à l'interaction attractive de VdW entre les deux molécules. Ce potentiel possède un minimum $-V_0$ en r_0 , et s'annule en r_1 .

2.2 Limite de particules sans interaction

Avec le potentiel de Lennard Jones (en particulier le terme en $1/r^6$), on peut calculer un odg de l'énergie potentielle de notre gaz.

On considère une sphère d'interaction de rayon $4r_0$. Dans cette sphère, de volume $V_{int} = \frac{4}{3}\pi(4r_0)^3$, les particules ont une énergie potentielle $-V_0$. Pour une molécule, il y a $\frac{N}{V} * V_{int}$ molécules autour, donc :

$$E_{pot1 \text{ molécule}} = \frac{N}{V} \times V_{int} \times -V_0$$

Donc pour N molécules :

$$E_{pot} = N \times E_{pot1} = -\frac{N^2}{V} V_{int} V_0$$

On compare à l'énergie cinétique de notre gaz $E_{cin} \sim Nk_B T$:

$$r = \frac{\langle E_{cin} \rangle}{\langle E_{pot} \rangle} = \frac{Vk_B T}{NV_0(4r_0)^3}$$

r est inversement proportionnel à la densité et à la pression. L'approximation est donc d'autant plus vraie aux basses densité et pression : C'est ce qu'on a observé dans notre expérience !

On observe de même que r est proportionnel à la température : hypothèses mieux vérifiées à hautes T .

ODG : $r_0 = 1 \text{ \AA}$ et $V_0 = 10^{-2} \text{ eV}$, dans l'air aux CNTP : $\frac{N}{V} = n_v = 10^{25} \text{ m}^{-3}$. Le rapport vaut alors 800 : l'air aux CNTP a un comportement de GP.

Une remarque importante ici : la non prise en compte des interactions attractives entre les molécules est responsable de la non prédiction de la transition de phase : en diminuant le volume ie augmentant la densité, les molécules sont plus proches = plus d'interaction, jusqu'à une limite où ces interactions deviennent essentielles à la description. Par exemple, pour l'eau, le liquide est caractérisée par une forte cohésion entre les molécules d'eau à travers les liaisons H.

2.3 Limite de particules ponctuelles

La prise en compte du volume des particules introduit les collisions entre les particules (bien préciser **entre les particules**, car on a besoin des collisions contre la paroi pour définir la pression). Si ce volume est négligeable, il n'y a pas de collisions. Les collisions, et plus particulièrement la fréquence des collisions, sont caractérisés par le libre parcours moyen l , définit comme la distance que peut parcourir une molécule avant d'en rencontrer une autre (en moyenne). Ce volume représente le terme en $1/r^{12}$ du potentiel de LJ.

Calcul du libre parcours moyen : On considère un cylindre de section $S = \pi r_1^2$ et de longueur l . l est tel que ce cylindre ne contienne qu'une seule particule. Avec l'hypothèse de densité uniforme, on a donc :

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{\pi r_1^2 \times l} = n_v$$

d'où :

$$l = \frac{1}{\pi r_1^2 n_v}$$

On compare cette grandeur à la distance moyenne entre molécules d : si l est très grand devant d , les collisions sont anecdotiques.

l est proportionnel à l'inverse de la densité, donc le modèle est vérifié à basse densité ici aussi.

Aux CNTP avec $r_1 = 1 \text{ \AA}$: $l = 3 \mu\text{m}$.

2.4 Limite quantique

Diu p48

Une autre hypothèse que l'on a pas énoncé ici est l'hypothèse d'un traitement classique du gaz et non quantique. Ceci est vérifié si les grandeurs homogènes à une action dans notre problème sont grandes devant \hbar .

$L = a \times p = d \times m v_q \gg \hbar$ et $v_q = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2}$, d'où la condition, en définissant la longueur d'onde thermique de De Broglie $\lambda = \frac{\hbar}{(3mk_B T)^{1/2}}$:

$$\lambda \ll d$$

Cette longueur correspond à l'extension spatiale *moyenne* (puisque qu'on travail avec des valeurs moyenne) du paquet d'onde de la particule (molécule, particule au sens strict) considérée, c'est la valeur moyenne de la longueur d'onde de De Broglie des particules du gaz. On remarque ici aussi qu'il faut travailler à haute température pour rester dans le cadre du modèle. Les basses température permettent donc d'étudier les gaz avec un comportement quantique, mais ces températures sont souvent en-dessous de la température de transition de phase (il faut diminuer la pression en conséquence pour conserver un gaz).

ODG aux CNTP :

pour H_2 $\left. \begin{array}{l} \lambda \\ 0.2 \end{array} \right| \begin{array}{l} d \\ 34 \end{array}$ L'approximation classique est satisfaisante.

Pour un gaz d'électrons dans un métal conducteur $\left. \begin{array}{l} \lambda \\ 12 \end{array} \right| \begin{array}{l} d \\ 2 \end{array}$ d est de l'ordre de la distance interatomique (maille du cristal), la centaine de pm. On voit qu'un gaz d'électrons doit être traité par une approche quantique.

On a donc vu le domaine de validité du modèle du gaz parfait : gaz faible densité (on parle de gaz dilué), faible pression et hautes températures. Mais que se passe-t-il quand on sort de ce domaine de validité, cad qu'on s'intéresse au gaz réel? On a besoin de corriger notre modèle et d'introduire une nouvelle équation d'état qui prend en compte certains aspects que l'on a négligé auparavant.



3 Gaz réels

On va ici présenter une équation d'état des gaz réels : l'équation de Van der Waals.

3.1 Gaz de Van der Waals

Equation d'état de Van der Waals :

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

en utilisant les grandeurs macroscopiques (on préfère utilise en "coordonnées macro" avec n et R au lieu de N et k_B pour avoir des valeurs des constantes a et b plus facilement "manipulables" - cf le tableau des ODG). a le terme de cohésion et b le covolume molaire sont des constantes positives. On remarque que le volume et la pression ont été modifiés par rapport au GP. En posant $P_{GP} = P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2$ et $V_{GP} = V - nb$, on a la loi des GP.

En quoi cette équation est une "amélioration" par rapport au GP? A quoi correspondent les corrections apportées?

Correction au volume : (on prend $a = 0$ pour simplifier)

Ce terme rend compte du volume non nul des molécules (terme en $1/r^{12}$ de LJ). Dans un modèle de gaz de sphères dures, chaque sphère possède un volume $V_1 = \frac{4}{3}\pi r_0^3$, donc N molécules $V_N = N \times V_1$. Le volume réellement accessible est donc diminué d'un facteur proportionnel à la quantité de matière du gaz :

$$V_{GP} = V - nb$$

avec V_{GP} vérifiant la loi des GP.

Correction à la pression ($b=0$) :

Ce terme de correction à la pression rend compte de l'attraction entre les molécules (terme en $1/r^6$ de LJ). Une particule proche de la paroi sera attirée par ses "voisines" d'un côté mais pas de l'autre (cf schéma Perez p31). La pression est donc diminuée par rapport au calcul du GP : $P < P_{GP}$.

Ce terme en $\frac{n^2}{V}$ s'explique : l'énergie potentielle d'interaction pour une molécule est proportionnelle à $\frac{n}{V}$, et la pression est proportionnel au nombre de collisions, et donc au nombre de molécules, donc à un facteur $\frac{n}{V}$, d'où un terme de pression interne proportionnel à $\frac{n^2}{V}$.

3.2 Propriétés macro des gaz de VdW

On peut tracer les isothermes d'Andrews d'un gaz de VdW dans un diagramme de Clapeyron (figure dans un peu plein de livre, p245 thermo Diu).

Discussion : à haute volume ie basse densité et basse pression, on retrouve un comportement de GP (ce qui est bien), pareil pour les hautes température. Pour le reste du diagramme : on observe qu'en-dessous d'une certaine température T_C , $P(V)$ n'est plus une fonction monotone. Entre les points I et J (Diu Thermo), on a

$$\frac{\partial P}{\partial V} > 0$$

ce qui correspond à une compressibilité isotherme négative, ce qui est caractéristique d'un système instable (cf leçon transitions de phase) : une petite perturbation de l'équilibre local est amplifié. Le système ne reste pas dans un état homogène et se sépare en deux phases. Cette équation permet alors de prévoir les transitions de phase absentes du modèle du GP : c'est ce qu'on veut d'une équation qui prend en compte les interactions entre molécules.

En diminuant encore le volume, cette équation d'état nous permet d'illustrer le comportement du liquide avec une compressibilité élevée.

De façon plus quantitative (trouvé dans le Perez) : on peut définir le facteur de compressibilité

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

. De plus, on peut calculer les coordonnées du point critique (T_C, V_C, P_C) en fonction de a et b :

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

On trouve alors que Z au point critique ne dépend pas du gaz considéré :

$$Z = \frac{3}{8} = 0.375$$

Ceci montre les limites de l'équation de VdW puisque ce n'est pas le cas, Z_C varie en fonction du gaz.

Conclusion

En résumé, on a ici développé un modèle simple d'un gaz composé d'un corps pur : le modèle du gaz parfait, des molécules sans interaction et ponctuelles, nous permettant d'établir une première équation d'état $PV=nRT$. Comme tout modèle, il est valable dans un certain domaine de validité, ici aux basses pressions et densités et hautes températures. Ce modèle ne permet pas la prédiction d'un phénomène important : les transitions de phase, on a donc cherché à l'étendre en prenant en compte le volume non nul des molécules et leurs interactions. Cela nous amène à une première équation d'état, celle de Van der Waals, qui, bien qu'établie à l'origine de façon phénoménologique, rend compte des phénomènes de transition de phase et d'existence d'une température critique pour l'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur. Bien sûr cette équation n'est pas valable pour l'ensemble du domaine de pression, volume et température : des écarts aux mesures sont présents, notamment au voisinage du point critique (cf Z_C).

On peut se demander si il y a une façon d'établir une équation d'état des gaz réels de façon "systématique" : une méthode existe en appliquant le théorème du viriel au gaz, en faisant de la physstat. On trouve alors une équation d'état qui s'exprime comme un développement en série entière de la densité ou de la pression, appelé le développement du viriel. On peut alors, en calculant les termes de cette série entière, obtenir une précision arbitrairement grande sur le comportement du gaz. En pratique, on s'arrête à l'ordre 3 puisque c'est suffisant pour la plupart des applications (cf la leçon de Léo de l'année dernière), et puis on a pas que ça à faire aussi.

Commentaires/Questions