

LP 11 – Gaz réels et gaz parfait

29 juin 2020

Laura Guislain & Pascal Wang

Niveau :

Commentaires du jury

Bibliographie

✦ *Le nom du livre, l'auteur*¹

→ Expliciter si besoin l'intérêt du livre dans la leçon et pour quelles parties il est utile.

Prérequis

- Théorème d'équipartition de l'énergie.
- Potentiel chimique
- Compressibilité isotherme

Expériences

- ☞ Biréfringence du quartz

Table des matières

1	Le modèle du gaz parfait	3
1.1	Approche phénoménologique du gaz parfait	3
1.2	Modèle microscopique du gaz parfait	4
1.3	Equation d'état du gaz parfait	5
1.4	Propriétés énergétiques du gaz parfait monoatomique	6
1.5	Le gaz parfait diatomique	7
1.5.1	Vibration	7
1.5.2	Rotation	8
1.5.3	Complément : couplage ro-vibrationnel et anharmonicité	8
2	Limites du modèle du gaz parfait	8
2.1	Limite de l'hypothèse particules ponctuelles	8
2.2	Limite de l'hypothèse particules sans interaction	9
2.3	Limite quantique	10
3	Vers les gaz réels : le gaz de Van der Waals	11
3.1	Equation d'état de Van der Waals	11
3.2	Propriétés macroscopiques du gaz de Van der Waals	12
3.3	Limites du modèle de Van der Waals	12

Préparation

Biblio : Diu physique statistique pour la partie polyatomique, Diu, BFR, Sanz, Perez. ODG et graphes : chez Diu et Vincent !

Plan : balancer la température cinétique avec le théorème d'équipartition, sans parler de la distribution de Boltzmann, vu qu'on l'utilise ensuite de toute manière ? Passer l'historique très rapidement. Présenter les corrections de VdW avant d'écrire l'équation d'état. On peut sauter le gaz diatomique.

Manip : diagramme PV de SF₆.

Préparation : le calcul qu'il faut répéter est celui de la pression cinétique, on essaie de mettre le reste sur transparent pour aller vite, il y a un code python pour les isothermes de Van der Waals, mais j'ai pas réussi à le faire tourner.

Passage : Il faut être concis sur I (12 min) et II (8 min). Il y a toujours moyen de meubler en III. Souligner qu'on parle de "modèle" du gaz parfait.

Questions : autres équations d'état (cf. wikipedia), Joule Thompson pour gaz réel et température d'inversion (cf. Montrouge), développement Viriel appliqué à GP, zoologie exposant critique, LP transitions de phase, estimation des températures de gel rotation et vibration.

Introduction

Intérêt de l'étude des gaz Historiquement, la thermodynamique s'est développée autour des machines thermiques, notamment à vapeur. Celles-ci fonctionnent grâce aux propriétés thermodynamiques des gaz et il est donc important de pouvoir décrire le comportement de ceux-ci dans différents domaines de pression et de température.

Equation d'état d'un gaz L'état physique d'un gaz à l'équilibre thermodynamique est décrit par ses variables d'état qui sont la température T , la pression P et le volume V . Ces trois paramètres ne sont pas indépendants et sont reliés par une équation d'état :

$$f(T, P, V) = 0 \quad (1)$$

Diagramme d'Amagat Une manière de représenter les propriétés d'un gaz réel est à travers son diagramme d'Amagat $Pv/T = PV/nT$ en fonction de P . On montre le diagramme d'Amagat du Diu Thermo p.242. Chaque gaz a des propriétés différentes selon sa nature. Cependant, on observe un point commun : ils ont le même comportement à basse pression.

Problématique On va s'intéresser à la modélisation d'un gaz. Dans un premier temps, on va étudier le modèle du gaz parfait, puis ses limites, et ensuite discuter d'une autre équation d'état pour se rapprocher du comportement des gaz réels : celle de van der Waals.

1 Le modèle du gaz parfait

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

1.1 Approche phénoménologique du gaz parfait

Historique (Laura) : L'étude quantitative du comportement des gaz remonte au XVII^e siècle, avec l'établissement de la loi de Boyle-Mariotte qui donne $PV = cste$ à température constante. Le modèle du gaz parfait est ainsi fondé sur l'observation expérimentale selon laquelle tous les gaz tendent vers le même comportement à pression suffisamment basse, quelle que soit la nature chimique du gaz. Viennent ensuite les lois de Charles (XVIII^e) puis de Gay-Lussac, puis d'Avogadro (début XIX^e), qui peuvent toutes être synthétisées dans l'équation d'état des gaz parfaits. La formalisation du modèle du gaz parfait ainsi que la théorie cinétique des gaz apparaissent au milieu du XIX^e siècle.

Historique ↯ Taillet, Perez p712 On fait concis sur les notions historiques. L'étude quantitative du comportement des gaz remonte au XVII^e siècle, avec l'établissement de la loi de Boyle-Mariotte (1670) qui donne

$$PV = cte \quad \text{à} \quad T = cte$$

. Ensuite, viennent les lois de Charles (1798) [à V et n fixés, $P \propto T$], Gay-Lussac (1802) [à P et n fixés, $V \propto T$] et Avogadro-Ampère (1810) [2 V de gaz identiques à même P et T ont même n]

Equation d'état En 1834, Clapeyron rassemble les lois empiriques précédentes pour en déduire l'équation d'état du gaz parfait :

$$PV = nRT$$

Cette équation est une équation limite, empirique.

GP sur le diagramme d'Amagat Sur le diagramme d'Amagat, cela revient à approximer la courbe du gaz réel par une horizontale, dont la hauteur est égale à la constante des gaz parfaits $R = 8.314 J/K/mol$. Ainsi :

Le modèle du gaz parfait est l'approximation à l'ordre le plus bas du comportement universel des gaz à basse pression

ODG: l'écart est de moins de 6% à 10 MPa=100 bar, l'approximation est même utilisable à plus haute pression.
Remarque : c'est bien de partir d'une courbe d'un gaz réel et de dire que quand $P \rightarrow$ on trouve le comportement d'un gaz parfait, car cela montre d'emblée que le GP n'est pas juste un modèle hypothétique. (c'est mon petit commentaire pour que je le présente correctement :)

Bonus : thermomètre à gaz On utilisait la loi des gaz parfait comme définition/mesure de température. On mesure PV pour mesurer T .

1.2 Modèle microscopique du gaz parfait

✎ Pérez pp25-26

A un gaz réel de particules identiques, on associe un modèle de gaz parfait, qui est son approximation la plus simple, qui vérifie les hypothèses :

Hypothèses sur le gaz

- particules classiques (non quantique, non relativiste)
- particules : sphères dures quasi-ponctuelles (collisions avec les parois mais pas entre elles) *quasi ponctuelles : molécules de dimension négligeable devant la distance qui les sépare on discute des limites dans le partie 4). et "au passage, la définition usuelle d'un gaz parfait ne demande absolument pas que ses constituants soient ponctuels. D'après le Dictionnaire de physique de Taillet, un gaz est dit parfait quand l'énergie potentiel d'interaction entre deux particules est négligeable devant leur énergie cinétique."*
- particules sans interaction (à distance?) Les interactions entre molécules sont uniquement de très courte portée, ce qui localise l'interaction, comme dans les collisions. On suppose donc pas d'interaction sauf les collisions, et en plus, on suppose que les collisions sont élastiques.
- chaos moléculaire : il existe une distribution aléatoire des vitesses

Bonus : régime de Knudsen Quand le libre parcours moyen est supérieur à la taille L de la boîte où est enfermé le gaz, on entre dans le régime de gaz de Knudsen, où il n'y a pas d'équilibre thermodynamique local (c'est une des limites du modèle du gaz parfait). Pour que le modèle du GP soit valide, il faut $\lambda_{DB} \ll d \ll l_p \ll L$.

Hypothèses sur sa statistique

- particules identiques indiscernables
- équilibre thermodynamique, homogène
- la distribution des vitesses est homogène, isotrope et stationnaire

Objectif On veut faire le lien entre vitesse quadratique moyenne et pression cinétique.

Pression cinétique ✎ fiche, Sanz, [Page wikipédia](#). On considère un échantillon macroscopique de gaz de N molécules contenues dans un volume V . Dans leur mouvement désordonné d'agitation thermique, les molécules entrent en collision avec la paroi. Elles exercent donc une force sur la paroi.

Pression cinétique

Eventuellement, on peut montrer : <https://www.youtube.com/watch?v=4Xx9omV7k3U> La force qui retient le piston de tomber est la force de pression, dues aux collisions avec les billes. Mais attention, l'analogie a ses limites : la pression cinétique se passe à une échelle beaucoup plus petite et ici les billes ont une taille comparable à leur distance, cela ne correspond pas au modèle de gaz parfait. Mais l'idée de pression cinétique est la même.

La pression cinétique est la pression résultant du choc des molécules sur les parois donc elle vient de leur énergie cinétique. La pression P est définie comme :

$$d\vec{F} = P \times d\vec{S} \quad (2)$$

où $d\vec{F}$ est la force subie par l'élément de surface dS .

Bonus : pression cinétique et pression thermodynamique La pression cinétique n'est pas la pression thermodynamique dans le gaz de Van der Waals. Loin de la paroi, la pression est la pression thermodynamique P et en moyenne une particule ressent une force nulle. Proche de la paroi, une particule possède moins de voisins du côté de la paroi. Les interactions de Van der Waals étant attractives, l'attraction résultant conduit à un ralentissement des particules proches des parois. Ainsi, l'énergie cinétique d'impact sera réduite d'un facteur proportionnel à N/V . Et pour la pression due à l'ensemble des particules, il y aura donc une réduction d'un facteur proportionnel à $(N/V)^2$. On définit alors la pression dynamique par différence :

$$P = P_{cin} + P_{dyn} = P_{cin} + a(N/V)^2$$

dans le gaz de Van der Waals. On conserve toujours

$$P_{cin}(V - Nb) = NkT$$

Hypothèses On effectue un bilan de quantité de mouvement :

- à un petit élément de surface de la paroi mésoscopique pendant un temps infinitésimal dt , mais en gardant l'élément de surface et le temps infinitésimal suffisamment grands pour qu'un très grand nombre de particules entrent en collision avec l'élément de surface pendant dt
- les collisions élastiques sont élastique au sens où il n'y a pas d'échange d'énergie entre la paroi et la particule. **❗ Ici, le mot « élastique » est un peu ambigu. Au sens strict, on parle de collisions élastiques lorsqu'il n'y a pas de dissipation i.e. de passage de l'énergie vers d'autres degrés de liberté. Ici, on parle de collisions élastique au sens où il n'y a pas d'échange d'énergie entre la paroi et la particule et le rebond est de type spéculaire, comme une réflexion de Descartes. Remarquons qu'en pratique, les particules sont absorbées puis désorbées de la paroi, et on s'approche donc plus de la réalité par un modèle où les vitesses avant et après collision sont décorréélées (avec une contrainte mésoscopique sur la distribution des vitesses) que dans un modèle de collision élastique.**

Calcul de pression cinétique Il faut faire/trouver un schéma On considère une surface de normale selon x . Une molécule subit lors d'une collision une variation de sa quantité de mouvement

$$d\vec{p} = m(v_x^{\vec{a}p} - v_x^{\vec{a}v}) = -2mv_x^{\vec{a}v} \quad (3)$$

On considère le système "paroi" auquel on va calculer la force exercée. Les particules qui peuvent percuter la paroi sur une surface dS pendant dt sont dans un volume $dV = v_x dt \times dS$. En fait, il y a $\frac{1}{2}n \times dV$ qui percutent la paroi pendant dt : parmi les particules dans dV , la moitié ont une vitesse \vec{v}_x et l'autre moitié $-\vec{v}_x$.

Le système {molécule + paroi}, supposé isolé pendant le choc, ne subit pas de variation de quantité de mouvement. L'impulsion est intégralement transmise à la paroi. Finalement, la pression cinétique du gaz est :

$$P_{cin} = \frac{1}{3}n^*mv_q^2 \quad (4)$$

Comme on a $v_q = \left(\frac{3k_B T}{m}\right)^{1/2}$, on obtient :

$$P_{cin} = \frac{N}{V}m \frac{k_B T}{m} \quad (5)$$

Complément : théorème du Viriel ∇ voir [Page wiki](#) On aurait retrouver ce résultat avec le théorème du Viriel $\langle 2E_c \rangle + \langle Viriel \rangle = 0$ où $\langle Viriel \rangle = -p \int \int O\vec{M}d\vec{S} = -p(3V)$ en utilisant le théorème de Green-Ostrogradsky.

↓ Quelle est l'expression de la vitesse quadratique moyenne ?

1.3 Equation d'état du gaz parfait

Distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann ∇ fiche + TD Montrouge. Pascal : je suis partisan de ne pas en parler et de donner la vitesse quadratique moyenne avec le théorème d'équipartition. On calcule jusqu'à la gaussienne en soulignant l'utilisation des hypothèses. Montrer un graphe.

Vitesse quadratique moyenne La vitesse au carré d'une particule se décompose en trois degrés de liberté quadratique $\vec{v}^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Le théorème d'équipartition appliqué au gaz classique, à l'équilibre thermique à la température T donne :

$$v_q \equiv \sqrt{\langle \vec{v}^2 \rangle} = \sqrt{3 \frac{k_B T}{m}}$$

ODG: pour le diazote à température ambiante, $v_q \sim 400$ m/s. On valide l'hypothèse non relativiste. *C'est plus rapide que la vitesse du son. Il n'y a pas à s'alarmer car les ondes acoustiques sont véhiculés par des mouvements de particules de fluide mésoscopiques alors qu'ici on parle de vitesse individuelle. On montre le tableau d'ordre de grandeur pour d'autres gaz.*

Bonus : mesures de vitesse quadratique moyenne, de distribution de vitesse ∇ Diu p354 et section III exercices. On peut mesurer la vitesse quadratique moyenne par (i) l'élargissement doublet des raies spectrales émises par un gaz, le profil de raie reproduit la distribution des vitesses. (ii) l'effusion, qui permet de compter le nombre de molécules de vitesse données dans un jet moléculaire. (iii) vérifier l'adéquation avec l'équation d'état développée plus loin.

Lien entre température et dispersion des vitesses La vitesse quadratique augmente quand la température augmente (agitation thermique), mais la dispersion aussi augmente. En conclusion, la température est en correspondance avec la dispersion des vitesses, on parle de température cinétique. *Sur la Lune, la vitesse quadratique moyenne*

est supérieure à la vitesse de libération : pas d'atmosphère lunaire. En ralentissant les atomes d'un gaz, on le refroidit : c'est le principe du refroidissement Doppler laser.

Loi du gaz parfait retrouvée On retrouve donc la loi du gaz parfait sous sa forme microscopique :

$$PV = Nk_B T \quad (6)$$

qu'on peut mettre sous sa forme macroscopique :

$$PV = nN_A k_B T = nRT \quad (7)$$

Diagramme récapitulatif de la démarche ↗ ma fiche. **On montre le diagramme récapitulatif de la démarche.** On trouve que les différentes définitions de la pression et de la température (cinétique et thermodynamique) coïncident.

↓ Autre grandeur macroscopique d'intérêt : l'énergie du système.

1.4 Propriétés énergétiques du gaz parfait monoatomique

↗ Pérez pp51-52

Je suis plutôt partisan de balancer tous les résultats sur diaporama et de commenter.

Cadre et exemples On se place ici dans le cas d'un gaz parfait monoatomique : gaz rares He, Ar, Ne, en contact avec un thermostat à la température T .

Energie interne $U = E_C + E_P$ Or la seule énergie à considérer est l'énergie cinétique (pas d'interaction entre particules, champ de pesanteur négligé). $U = \sum_i E_{c,i}$. D'après le théorème d'équipartition de l'énergie (pour tout système classique en contact avec un thermostat, à la température T , la valeur moyenne de toute contribution quadratique d'un paramètre de l'énergie vaut $k_B T/2$), comme chaque particule peut être translaté dans les trois directions, on a $E_{c,i} = \frac{3}{2}k_B T$. Donc

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}nRT \quad (8)$$

Ou dans l'autre sens, $U = E_c = 1/2mv_q^2$, avec l'expression de v_q , on retrouve le théorème de l'équirépartition de l'énergie.

Autres formes d'énergies négligées : l'excitation électronique, activée à haute température, la structure fine et hyperfine.

Enthalpie (facultatif) On a

$$H = U + PV \quad (9)$$

$$= \frac{3}{2}nR + nRT \quad (10)$$

$$= \frac{5}{2}nR \quad (11)$$

Caractérisation thermodynamique du gaz parfait On remarque que U et H ne dépendent que de la température, on dit que le gaz parfait suit la première et la deuxième loi de Joule, qui sont la caractérisation thermodynamique du gaz parfait.

Capacités thermiques (facultatif) On peut facilement en déduire la capacité thermique à volume constant du gaz parfait monoatomique.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}nR \quad (12)$$

Ainsi que sa capacité thermique à pression constante.

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{5}{2}nR \quad (13)$$

On trouve alors la relation de Mayer :

$$C_P - C_V = nR = Nk_B \quad (14)$$

L'accord avec l'expérience est bon :

Gaz/modèle	Modèle du gaz parfait	He	Ne	Ar	Kr	Xe
C_p (J/K/mol)	$\frac{5}{2}nR = 20.78$	20.78	20.79	20.85	20.95	21.01

Gaz	He	Ne	Ar	Kr	Xe
C_v (J/K/mol)	12.48	12.42	12.48	12.63	12.73
C_v/R	1.501	1.494	1.501	1.519	1.531

Jusqu'à maintenant on ne s'est intéressé qu'au gaz parfait monoatomique, mais beaucoup de gaz sont diatomiques : dioxygène, diazote, dihydrogène.... Que nous dit le modèle du gaz parfait dans ce cas ?

1.5 Le gaz parfait diatomique

⚡ Diu Phy stat pp332-340 (on peut voir aussi la LP44)

Je suis plutôt partant pour ne pas faire cette partie, ou sinon ne pas justifier les ordres de grandeur et simplement les donner.

Courbes expérimentales de la capacité thermique des gaz diatomiques

Courbe $C_V = f(T)$, Cap prépa p656 On a bien une constante pour l'argon, un gaz monoatomique, mais pour le dihydrogène, gaz diatomique, la capacité thermique augmente avec la température. Il faut donc compléter le modèle du gaz parfait. Il faut maintenant prendre en compte les degrés de liberté internes des particules.

Structure interne Ce qui est nouveau dans un gaz diatomique, ce sont les degrés de liberté internes de vibration et rotation des molécules. On doit alors modifier le hamiltonien correspondant à une particule en lui ajoutant un terme de vibration et un terme de rotation : $H = H_{cin} + H_{vib} + H_{rot}$.

Gel des degrés de liberté Le théorème d'équipartition n'est valable que dans l'approximation continue des niveaux d'énergie : l'écart entre les niveaux doit vérifier $\Delta E \ll k_B T$. A trop basse température, cette hypothèse n'est pas vérifiée, il faut estimer cette température.

1.5.1 Vibration

Pas besoin de faire de calculer explicitement, donner les ordres de grandeurs et conclure que c'est gelé à température ambiante.

Niveaux d'énergie et ordre de grandeur ⚡ Diu♥ phystat. p40

On peut estimer l'ordre de grandeur de $\hbar\omega_{vib}$ en disant que l'ordre de grandeur naturel du potentiel d'interaction pour les nuages électroniques, dans l'approximation de Born-Oppenheimer des noyaux fixes est le Rydberg 13,6 eV. La courbure du potentiel est $\sim Ry/a_0^2$ où a_0 est le rayon de Bohr. Alors

$$\hbar\omega_{vib} \sim \hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}} \sim \hbar\sqrt{\frac{Ry}{a_0^2\mu}} \sim 0.1 \text{ eV}$$

où μ est la masse réduite du système. Alternativement, on sait par spectroscopie IR que les vibrations des molécules sont excitées aux fréquences $\omega_v \sim$. La température correspondante est $T_{vib} \sim 10^3 K$ On donne des ordres de grandeur des températures de vibration pour des gaz diatomiques, comme Tableau II, Diu p336 La forme du potentiel $u(d)$ est de type Lennard-Jones

Peuplement et capacité calorifique à température ambiante Par analogie avec le système à deux niveaux, la statistique de Boltzmann donne qu'à température ambiante $T \ll T_{vib} \sim 2000K$ les niveaux d'énergie de vibration au-dessus du fondamental sont très peu peuplés. Cela signifie qu'à température ambiante, ces degrés de liberté ne sont pas activés. Ils ne contribuent pas à la capacité calorifique. Sinon, il y aurait eu un oscillateur harmonique donc deux degrés de liberté quadratiques associés : l'énergie cinétique du mouvement relatif et l'énergie potentielle de rappel

Bonus : molécules polyatomiques Pour une molécule à N atomes, il y a $3N - 6$ modes de vibration. Si elle est linéaire, il y en a en fait $3N - 5$.

1.5.2 Rotation

Hypothèses On modélise la molécule diatomique comme un rotateur rigide : les distances inter-noyaux restent constants. Le moment d'inertie selon l'axe de la molécule est négligeable devant les deux autres, que l'hamiltonien associé à la rotation de la particule s'écrit, en notant L l'opérateur moment cinétique et I le moment d'inertie non nul selon un axe propre de la molécule

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I} \quad (15)$$

Les niveaux d'énergie rotationnels étant donnés par :

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} \quad (16)$$

en toute rigueur, pour des molécules diatomiques homonucléaires, la fonction de partition ne se factorise pas en partie spin et partie rotation : la nature bosonique ou fermionique des particules impose le couplage des symétries des fonctions d'ondes (en effet, une rotation de π échange le rôle des deux atomes). En pratique, ces effets quantiques ne sont visible que pour de très basses températures pour l'hydrogène et l'hélium. \clubsuit Diu \heartsuit p344

Ordre de grandeur et activation à température ambiante On peut alors définir comme précédemment une température de rotation $T_{rot} = \hbar^2/2Ik_B$. Cette température est en général située entre 10 et 100K (au maximum), donc les niveaux rotationnels sont activés à température ambiante. **ODG:** \clubsuit Diu \heartsuit p340. On peut estimer $I \sim md^2 \sim 10^{-27}(10^{-10})^2 \sim 10^{-47}kg.m^2$ et $T_{rot} \sim 50K$ Donner des ODG des températures de gels pour la rotation, Tableau II, Diu p336

Degrés de libertés quadratiques classiques L'expression classique du hamiltonien est alors, avec

$$H_{rot} = \frac{I}{2} [\dot{\theta}^2 + (\dot{\phi} \sin \theta)^2] \quad (17)$$

Bilan A température ambiante, on ajoute donc deux degrés de liberté quadratiques indépendants (liés aux deux angles pour décrire la rotation), qui peuvent être traités classiquement, donc d'après le théorème de l'équipartition de l'énergie, on a à température ambiante. :

$$U_{dia} = \frac{5}{2}nRT \quad (18)$$

pour un gaz parfait diatomique, ce qui est observé expérimentalement. *La capacité calorifique ne tend pas vers 0 lorsque $T \rightarrow \infty$ comme dans le système à deux niveau car il y a un nombre infini de niveaux peuplables.*

Molécules polyatomiques Si on considère la molécule rigide, faisant des rotations en bloc, on peut la décrire par ces trois moments principaux d'inertie et trois degrés de liberté de rotation.

1.5.3 Complément : couplage ro-vibrationnel et anharmonicité

\clubsuit Diu \heartsuit p348 La rotation induit une force centrifuge qui modifie le potentiel $u(d, l)$ de la partie vibrationnel, qui dépend alors du moment d'inertie l . Réciproquement, les vibrations changent la valeur du moment d'inertie I , c'est le couplage rovibrationnel. De plus $u(d)$ était déjà anharmonique. Comme $E_{rot} \sim 0.1eV$ et $E_{vib} \sim 1 - 10eV$, le couplage est faible.

Si on veut : compression de SF6 \clubsuit Jolidon page 376 : PV non constant + transition de phase! Ce n'est aps prévu dans le cadre de notre modèle et on va donc chercher à déterminer le domaine de validité de nos hypothèses.

↓ Avec le diagramme d'Amagat, on a vu que le gaz parfait n'est qu'une limite du gaz réel. Revenons sur les différentes hypothèses qui ont permis d'établir l'équation d'état du gaz parfait pour comprendre comment on peut affiner le modèle et mieux décrire les gaz réels.

2 Limites du modèle du gaz parfait

2.1 Limite de l'hypothèse particules ponctuelles

\clubsuit BFR pp91-93, Sanz p805

Chocs dans le modèle du gaz parfait Dans le modèle du gaz parfait, on fait aussi l'hypothèse des molécules ponctuelles, donc pas de chocs entre elles, mais des chocs avec la paroi sont possibles. Cependant, pour thermaliser, un gaz doit nécessairement présenter des chocs interparticules. Supposons qu'on est à l'équilibre, quand peut-on négliger ces chocs ?

Section efficace et libre parcours moyen On veut estimer la fréquence des chocs. On définit le libre parcours moyen d'une molécule ℓ comme la distance moyenne qu'elle peut parcourir sans rencontrer une autre molécule du gaz. On a la relation

$$\ell_p = v_q \tau$$

où τ est le temps moyen de collision. *On devrait prendre la vitesse moyenne au lieu de v_q mais la différence est minime.* De plus, on peut relier ℓ au rayon des particules. **On fait un schéma.**

$$\ell_p = \frac{1}{\frac{N}{V} \pi (2r)^2} \quad (19)$$

où r est le diamètre des molécules. On a pris le volume de cylindre $\ell_p \pi (2r)^2$ dans lequel il y a en moyenne une particule.

Comparaison avec la distance entre particules Cette longueur doit être comparée à la distance typique entre molécules \bar{d} . Si $\ell_p \gg \bar{d}$. Les collisions sont anecdotiques. ℓ_p est proportionnel à l'inverse de la densité, donc le modèle est vérifié à basse densité, ce qu'on a vu avec le diagramme d'Amagat, puisque la pression est proportionnelle à la densité.

Ordre de grandeur

- Dans les CNTP, indépendamment du gaz considéré, pour $N/V = 10^{25} m^{-3}$ et $a = 1 \text{ \AA}$, on a $\ell_p \simeq 3 \mu\text{m}$ et $\bar{d} \simeq 5 \text{ nm}$. Donc l'hypothèse de particules ponctuelles est valide pour les gaz.
- Pour l'eau liquide : **à faire**, trop dense pour être un GP.

↓ Cette deuxième hypothèse est aussi facilement vérifiée pour la plupart des gaz. Quant est-il de l'hypothèse de particules sans interaction ?

2.2 Limite de l'hypothèse particules sans interaction

⚡ Diu PS, Complément I.A pp50-51

Conséquence de l'absence d'interactions Le modèle du gaz parfait ne permet pas de prédire de transitions de phase. En effet, on ignore les interactions entre les molécules, comme les interactions de Van der Waals par exemple. Pourtant, ces interactions sont prépondérantes en phase liquide et deviennent importantes à la transition. Jusqu'où peut-on négliger les interactions ?

Potentiel d'interaction Dans le modèle du gaz parfait, on néglige les interactions entre molécules en dehors des collisions. Ces interactions sont de type Van der Waals et sont associées au potentiel suivant, dit de Lennard Jones **on montre la courbe**. L'expression analytique a peu d'importance, il faut retenir qu'elle est attractive à longue distance (interaction de Van der Waals) et répulsive à courte distance (répulsion des nuages électroniques). Puisque c'est le domaine atomique, on s'attend à trouver des grandeurs caractéristiques $r_0 \sim 1 \text{ \AA}$ et $E_0 \sim 1 \text{ eV}$. En fait c'est plutôt 10^{-2} eV

Espèce chimique	$d(\text{nm})$	$E_0(10^{-2} \text{ eV})$
Argon	0,3405	1,03
Krypton	0,360	1,48
Néon	0,278	0,30
Oxygène	0,346	1,01

(20)

Energie potentielle du gaz Autour de chaque molécule du gaz, on peut alors définir une sphère d'interaction de rayon r_0 donc de volume $V_{int} = \frac{4}{3} \pi r_0^3$ dans lequel le potentiel vaut $-V_0$. Il y a $\frac{N}{V} * V_{int}$ dans la sphère d'interaction d'une molécule, ce qui correspond à une énergie potentielle :

$$\langle E_{p,1} \rangle = \frac{N}{V} * V_{int} \times (-E_0) \quad (21)$$

Donc, l'énergie potentielle pour tout le gaz est :

$$\langle E_{p,tot} \rangle = N \times E_{p,1} = -\frac{N^2}{V} * V_{int} E_0 \quad (22)$$

Comparaison avec l'énergie cinétique On compare cette énergie avec l'énergie cinétique du gaz $\langle E_C \rangle \approx Nk_B T$:

$$\left| \frac{\langle E_C \rangle}{\langle E_{P,tot} \rangle} \right| = \frac{Vk_B T}{NV_{int} V_0} \approx \frac{Vk_B T}{NE_0 r_0^3} \quad (23)$$

Pour que l'hypothèse des particules sans interaction soit vérifiée, il faut donc :

$$\left| \frac{\langle E_C \rangle}{\langle E_{P,tot} \rangle} \right| \gg 1 \quad (24)$$

Ordres de grandeur Avec $N/V \sim 10^{25} m^{-3}$, $r_0 \sim 4\text{\AA}$ et $E_0 \sim 10^{-2} \text{eV}$. Dans les CNTP $\left| \frac{\langle E_C \rangle}{\langle E_{P,tot} \rangle} \right| \approx 1500$.

Conclusion Ainsi, à pression (ou densité) fixée, le gaz se comporte comme un GP à haute température. A température fixée, l'approximation est d'autant meilleure que le gaz est dilué, encore une fois, c'est bien ce qu'on a observé sur le diagramme d'Amagat, [qu'on peut remonter](#). A noter que cette condition de particules sans interaction est la plus restrictive, en effet, en général, avant de devenir quantique ou de franchir la limite de densité - en devenant liquide par exemple, le gaz commence par avoir des interactions non négligeables.

2.3 Limite quantique

♣ Diu PS Complément I.A, pp48-49

Limite classique On a supposé que le gaz est constitué de particules classiques. Or ceci n'est valable que pour

$$\bar{d}^3 \gg \bar{\lambda}^3 \quad (25)$$

où $\bar{d} = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$ est la distance typique entre molécules et $\bar{\lambda} = \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}}$ est la longueur d'onde de de Broglie, qui représente l'échelle où la nature quantique des particules devient non négligeable.

Ordres de grandeur

- Pour H_2 à 300K, $\bar{\lambda} = 0.2\text{\AA}$ et $\bar{d} = 35\text{\AA}$ donc on considère H_2 comme classique.
- Pour un gaz d'électrons, dans les cntp, qui peut intervenir dans la modélisation des métaux, $\bar{\lambda} = 12\text{\AA}$ et $\bar{d} = 1\text{\AA}$. *La longueur d'onde de De Broglie est plus grande car l'électron est plus léger.* Le gaz d'électrons est donc quantique, même à température ambiante!

Bilan On peut donc conclure que dans les CNTP, la plupart des gaz peuvent être considérés comme des gaz parfaits. Cependant, ce n'est plus le cas pour de très basses températures, puisque $\bar{\lambda}$ est suffisamment grand pour être de l'ordre de \bar{d} **ODG**: 10 K pour ^4He et ^3He pour voir des effets quantiques. *0.3 K pour H_2 , mais il devient solide.* C'est pour cela que les gaz froids sont autant étudiés : parce qu'ils ont un comportement quantique : il faut utiliser les statistiques quantiques de Fermi-Dirac ou Bose-Einstein. *Les seuls gaz où les effets quantiques se font significativement ressentir à basse température sont l'hélium et l'hydrogène car ils sont légers, λ_{DB} plus grand. Sinon en exemple, le rayonnement/gaz de photons pour le cas bosonique, les électrons dans un métal ou une naine blanche pour le cas fermionique.*

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 ? De plus, le modèle du gaz parfait ne prévoit pas les changements d'état. On va donc essayer de développer un modèle plus proche de la réalité, pour définir les gaz réels, le modèle de Van der Waals.



3 Vers les gaz réels : le gaz de Van der Waals

3.1 Equation d'état de Van der Waals

↗ BFR p229, Diu PS Complément III.G

Equation d'état de Van der Waals

$$\left(P + a \left(\frac{n}{V}\right)^2\right)(V - nb) = nRT \quad (26)$$

où a le terme de cohésion et b le covolume molaire sont des constantes positives (donner les unités).

Comparaison avec le gaz parfait 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. A quoi correspondent les corrections apportées? On pourrait présenter les corrections d'abord, puis écrire l'équation de Van der Waals.

Correction du terme de volume On abandonne désormais l'hypothèse des molécules ponctuelles et on passe à un modèle de gaz de sphères dures, de rayon r_1 . Chaque molécule du gaz est donc dans une sphère impénétrable de covolume particulaire $V_{exclu} = \frac{4}{3}\pi(2r_1)^3$. Tout le volume V du gaz n'est pas accessible par les molécules, le volume accessible réellement est diminué d'un facteur proportionnel à la quantité de matière.

Correction du terme de pression Ce terme de correction à la pression rend compte de l'attraction entre les molécules. La pression cinétique n'est pas la pression thermodynamique dans le gaz de Van der Waals. Loin de la paroi, la pression est la pression thermodynamique P et en moyenne une particule ressent une force nulle. Proche de la paroi, une particule possède moins de voisins du côté de la paroi. Les interactions de Van der Waals étant attractives, l'attraction résultant conduit à un ralentissement des particules proches des parois. Ainsi, l'énergie cinétique d'impact sera réduite d'un facteur proportionnel à n/V . Et pour la pression due à l'ensemble des particules, il y aura donc une réduction d'un facteur proportionnel à $(n/V)^2$. On définit alors la pression dynamique par différence :

$$P = P_{cin} + P_{dyn} = P_{cin} + a(n/V)^2$$

dans le gaz de Van der Waals. On conserve toujours

$$P_{cin}(V - nb) = nRT$$

. Pour aller plus loin, $p = \pi - N/2\partial U_0/\partial V$ où $U_0 = N/V \int_{\sigma}^{\infty} dr 4\pi r^2 u(r) = -2aN/V$ en champ moyen est le potentiel moyen subi par une particule.

Limite gaz parfait A basse densité, en faisant $V \rightarrow \infty$, le gaz de VdW se comporte comme un GP.

Bonus : température de Boyle Mariotte Le deuxième coefficient du viriel B_2 s'annule pour une température dite température de Boyle, ou température de Boyle-Mariotte, notée T_B :

$$T_B = \frac{a}{bR} = \frac{27}{8}T_c = 3,375T_c$$

À cette température l'équation de van der Waals est au plus proche de l'équation d'état des gaz parfaits ($Z = 1$) : les forces d'attraction et de répulsion entre molécules de gaz s'y compensent exactement.

Ordres de grandeur de a et b On montre des valeurs du tableau de Pérez p31. En pratique, a et b sont reliés aux coordonnées du point critique P_c, T_c : on les mesure comme cela. Mais on peut relier $a \sim u_0 r_0^3 N_A^2$ et $b \sim N_A r_0^3$ à des quantités mesurables : volume d'une particule r_0^3 et énergie d'interaction entre particules, qui peut être estimée avec la chaleur latente de vaporisation $L = N_A u_0$ cf. ↗ Physique statistique, Diu et al., complément III.G

Compléments Le potentiel de Van der Waals est constant égal à $-U_0$ après le volume exclu, ce n'est pas Lennard-Jones!

| Qu'apporte conceptuellement le modèle de Van der Waals ?



3.2 Propriétés macroscopiques du gaz de Van der Waals

⚡ Diu Thermo p245, Pérez p155, Diu phystat page 422

Isothermes d'un gaz de VdW On montre la courbe Diu Thermo p245 ou une sur la page wiki. A haut volume *ie* basse densité et basse pression, on retrouve un comportement de GP, ce qui se traduit par des hyperboles. 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 mécaniquement instable.

Transitions de phase Dans le domaine instable, 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.

Construction de Maxwell On peut effectuer une construction pour corriger ces isothermes. Voir fiche, ça prend une ligne.

Métastabilité La zone d'instabilité est plus étroite que la zone de coexistence. Ainsi, entre les deux, il y a métastabilité.

Apports par rapport au GP

- existence du point critique
- interprétation des transitions de phase
- métastabilité

3.3 Limites du modèle de Van der Waals

Hypothèses L'équation de Van der Waals vient d'un modèle qui utilise ces hypothèses :

- gaz classique
- sphère dures
- modèle en champ moyen : corrélation de paires négligées

La dernière hypothèse est mise en défaut au voisinage du point critique

Coordonnées du point critique Il y a deux paramètres libres a et b pour modéliser un gaz. Cependant, les coordonnées du point critique ont une propriété indépendante de a et b : c'est l'universalité du facteur de compressibilité au point critique

$$Z_c = P_c V_c / N k T_c = 3/8 = 0.375$$

. On compare au gaz réel.

Exposants critiques Les exposants critiques ne sont pas les bons. Cela est dû au fait qu'on néglige les corrélations de paire.

Exposant	Données expérimentales	Modèle de Van der Waals
β	0.31-0.38	1/2
γ	1.25-1.38	1

Détente de Joule ⚡ ma fiche. La détente de Joule est isoénergétique $\Delta U = 0$. Un gaz parfait garde sa température. Le calcul montre qu'un gaz de Van der Waals refroidit. Mais l'hélium s'échauffe. Il n'est pas bien décrit par l'équation de Van der Waals.

Limites Au point critique, le modèle de Van der Waals perd sa pertinence

- Le point critique est mal représenté (cf. fiche)
- Les exposants critiques ne sont pas les bons car les corrélations de paires sont négligées.
- L'évolution de la température lors d'une détente de Joule/Joule-Thompson est mal prédite.

Conclusion

Remarque : On peut avoir des questions sur le développement du Viriel (lire Diu Thermo pp243-244) et Pérez p153, et Diu PS Complément V.C.

Ouverture : développement du viriel On peut se demander si il y a une façon d'établir une équation d'état des gaz réels de façon "systématique". 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. Il permet, au prix de calculs un peu lourds, d'obtenir une équation d'état d'une précision arbitrairement grande pourvu qu'on pousse le développement assez loin.

$$Z = \frac{PV}{nRT} = 1 + \frac{B_2}{V_m} + \frac{B_3}{V_m^2} + \dots$$

En pratique, pour l'argon à 300K on obtient une précision de 99.96% jusqu'à 100 bars en ne gardant que les trois premiers ordres ; c'est donc plutôt honnête. Au premier ordre, on retrouve évidemment le gaz parfait. *Attention, on lit parfois (y compris sur Wikipédia) que l'équation de Van der Waals correspond à l'ordre 2 du développement du viriel, ce qui est faux pour des raisons assez subtiles (cf Diu, complément V.C).*

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. 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 autre équation d'état, celle de Van der Waals, qui, bien qu'établi 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. 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 phystat. 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

Compléments/Questions

Compléments

Autres équations d'état Clausius, de Dieterici

Exposants critiques :

- En dimension $d = 1$, il n'y a pas de transition de phase.
- En dimension $d = 2$, les exposants critiques sont exactement connus dans le cas $n = 1$ grâce à la solution du modèle d'Ising en deux dimensions apportée par Lars Onsager en 1944.
- En dimension $d = 3$, on a des mesures expérimentales, des mesures numériques, et des résultats théoriques dues à la renormalisation qui donnent des approximations des exposants. Beaucoup de calculs théoriques sont faits là encore sur le modèle d'Ising.
- En dimension $d > 3$, La théorie de Landau (appelée également théorie classique ou théorie de champ moyen) prédit des valeurs pour les exposants critiques. (Historiquement, ce fut une surprise que la théorie de Landau ne s'applique pas aux systèmes réels en $d = 3$.)

Passage

Introduction

- Historiquement, la thermodynamique s'est développée avec les machines thermiques. Ces machines utilisent les transformations d'un gaz.
- Un gaz est décrit par des variables d'état. Equation d'état $f(T, P, V) = 0$.

- La loi des GP a déjà été vue, on va la démontrer et aborder ses limites.
- Plan : GP puis plus proche du cas réel avec VdW.

I/ Modèle du gaz parfait.

Loi du GP est phénoménologique. Historique (Boyle-Mariotte etc.) Calcul de la théorie cinétique des gaz.

• 1) Hypothèses.

- Un gaz de N particules de masse m , volume V , température T
- Equilibre thermodynamique.
- Particules ponctuelles et classiques
- Pas d'interactions entre particules
- Densité \bar{n} uniforme
- hypothèse du chaos moléculaire : vitesses et positions aléatoires
- loi de distribution des vitesses homogène et isotrope
- Ecriture de $dP(v)$, expression de $\overline{v^2}$.

• 2) Pression cinétique.

- Calcul des collisions sur la paroi.
- On arrive à $PV=nRT$.

• 3) Calcul de U et H .

- $U = 3/2NkT$ on retrouve l'énergie interne d'un gaz parfait. $U = C_vT$ et donc $C_v = 3/2nR$
- $H = U + PV = C_pT$ avec $C_p = 5/2nR$
- Relation de Mayer $C_p - C_v = nRT$
- Diapo : tracé de C_v/nR qui n'est pas constant. Cas des molécules diatomiques. A partir d'une certaine température, $C_v/R = 5/2$ (ddl de rotation, $T \approx 10K$, puis vibrations +2ddl pour de très grandes températures). Tableau avec les températures de transition pour différents gaz diatomiques.
- Limites du modèle du GP. Diagramme Amagat ($pV(p)$), ça colle moins à haute pression.

↓
L'équation d'état du gaz parfait projeté sur un diagramme d'Amagat (pV en fonction de p) est une droite horizontale ; or les gaz réels (comme le SF6 dont le dispositif d'étude est présenté devant le jury) s'éloignent de cette droite à suffisamment haute pression. Un palier de pression isobare traduit de plus une transition gaz-liquide, dont il est impossible de rendre compte à l'aide du modèle du gaz parfait.

II/ Domaine de validité du modèle

• 1/ "Sans interactions"

- Potentiel de Lennard Jones. Formule et signification physique des termes de répulsion (impénétrabilité des cortèges électroniques, exposant pour faciliter les calculs) et d'attraction (interaction de Van Der Waals). Tracé sur le diapo.

• 2/ Limite des particules sans interaction.

- Calcul $R = E_{cin}/E_{pot}$, l'hypothèse sans interaction est valable si $R \gg 1$. **ODG:** CNTP $R \approx 1500$.

• 3) Limite des particules ponctuelles.

- Une particule de vitesse v se trouve dans un cylindre de rayon σ et de longueur $l = vt$. Calcul du libre parcours moyen \bar{l} : $n_v = 1/(l\pi(2\sigma)^2)$ (hyp 1 particule par cylindre). **ODG**: CNTP : gaz $\bar{l} = 0.1\mu m$ $d = 1nm$ (d distance entre les particules?), eau liquide $\bar{l} = 1nm$ et $d = 0.1nm$ et donc on ne peut plus considérer les particules comme ponctuelles. La notion de libre parcours moyen est introduite et discutée à l'aide d'ordres de grandeur. Aborder aussi la notion de volume exclu dans cette partie, puisqu'elle intervient ensuite dans l'équation de Van Der Waals.
- **4) Limite quantique.**
- Les effets quantiques interviennent de deux façons. D'une part, les interférences entre les fonctions d'ondes atomiques deviennent prépondérantes lorsque la distance interatomique $d \sim n^{-1/3}$ devient de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de De Broglie. En fait c'est leur cube qu'il faut comparer (physique statistique). **ODG**: H₂ et gaz d'électron (quantique). D'autre part, les degrés de liberté de vibration sont gelés à température ambiante, tandis que ceux de rotation gèlent en dessous de quelques Kelvin. La dépendance en température de C_v est donc plus complexe que celle prédite par le modèle du gaz parfait.

III/ Gaz réels

Un gaz réel est simplement un gaz que l'on peut étudier en laboratoire ; dont les propriétés sont mesurées et non déduites selon telle ou telle théorie. H₂, He, CO₂, etc. sont des gaz réels ; le gaz parfait ou le gaz de Van Der Waals ne sont que des modèles, plus ou moins raffinés, pour expliquer et prédire le comportement des gaz réels.

• Gaz de Van der Waals

- Équation d'état du gaz de Van der Waals.
- Explication des corrections : on retranche un volume exclu dû à la nature non ponctuelle des particules $n = 2\pi\sigma^3/3$, la pression est inférieure à celle du GP à cause des interactions attractives, dépendance en $(N/v)^2$: $p = \pi - N/2\partial U_0/\partial V$ où $U_0 = N/V \int_{\sigma}^{\infty} dr 4\pi r^2 u(r) = -2aN/V$ en champ moyen est le potentiel moyen subi par une particule.
- Montrer les isothermes du gaz de Van Der Waals dans le diagramme de Watt (p,V). Diapo avec les isothermes, et ouverture sur les transitions de phases.
- Discussion du point critique : le facteur de compressibilité au point critique $Z_c = p_c v_c / (RT_c)$ vaut 3/8 pour le gaz de Van Der Waals, mais varie énormément entre différents gaz réels. Exposants critiques. On néglige les fluctuations dans le champ moyen.
- Il faudrait toutefois beaucoup plus discuter des propriétés des gaz réels et des limites de l'équation de Van Der Waals. Par exemple, montrer des diagrammes expérimentaux, comme celui d'Amagat ou encore du facteur de compressibilité. Le développement du Viriel mérite d'être mentionné.
- Une autre approche serait de présenter la détente de Joule-Gay-Lussac et de montrer que la température décroît pour un gaz de Van Der Waals, alors que l'hydrogène et l'hélium s'échauffent
- Avantage de VdW : prédit les transitions de phases.
- Pour aller plus loin, développement du viriel.

Questions

- Dans l'introduction vous avez parler de machine thermique uniquement pour des gaz, mais qu'en est-il dans les moteurs à combustion (exemple voiture) ? Moteur à combustion interne à pistons alternatifs ou rotatifs. Essence injectée sous forme de gouttelettes qui sont enflammées. + piston avec un fluide caloporteur.
- Domaine de validité des équations d'états des gaz ? Equilibre thermodynamique.
- Cas particulier impulsion uniquement selon v_x . Comment moyenner ? (faire l'intégration avec un $\cos\theta$ qui donne le 1/3 de l'hypothèse d'anisotropie).
- Comment estimer la température d'activation des degrés de vibration ? $\hbar\omega \sim kT$ avec ω dans l'infrarouge (spectroscopie).
- Pour une molécule diatomique, pourquoi il n'y a que 2 degrés de liberté de rotation ? Selon l'axe de la molécule, il n'y a que la "rotation intrinsèque" (le spin) qui n'est pas un degré de liberté quadratique.
- Mentionner la limite relativiste.

- Pour le potentiel de Lennard Jones, est ce que il n'y a pas un terme que l'on peut retrouver ? Celui en $1/r^6$ qui provient de VdW. Avoir le calcul sous le coude du $1/r^6$?
- Hypothèse sur le chaos moléculaire, à quoi ça correspond ?
- Nom de libre parcours moyen / taille de la boîte ? Nombre de Knudsen pour les systèmes dilués (et milieux continus).
- Exemple de comportement quantique d'un système macroscopique ? Superfluidité de l'hélium, condensation de Bose Einstein, supraconductivité.
- En augmentant la pression, on peut avoir une transition gaz vers solide ? Oui pour CO_2 qui peut aussi se sublimer.
- Connais-tu d'autres équations d'état ? Equation de Dieterici (avec une exponentielle). Equation de Clausius : $(p + an^2/TV^2)(V - nb) = nRT$ où le facteur $1/T$ provient de l'atténuation des forces de Keesom avec l'agitation thermique. Equation polytropique indépendante de T (modèle de Lane et Emden en astrophysique). Voir wiki en anglais.
- Quel est le principe de la détente de Joule-Gay-Lussac ? Un gaz isolé subit une détente dans le vide d'un deuxième récipient. La température est constante pour un gaz parfait et diminue pour un gaz de Van Der Waals.
- Quel est le principe de la détente de Joule- Thompson ? Un gaz subit une détente isenthalpique en traversant lentement un milieu poreux compris entre deux barostats de pressions différentes. Un gaz de Van Der Waals s'échauffe sauf à l'intérieur d'une courbe d'inversion, qui est une parabole dans le diagramme d'Amagat.
- Quels degrés de liberté des molécules diatomique sont « activés » à température ambiante ? Les degrés de liberté de rotation (température $T_r = 2,9$ K pour N_2). Ceux de vibration sont activés à température bien plus haute ($T_v = 3374$ K pour N_2).
- Que se passe-t-il lorsque la longueur d'onde de De Broglie est de l'ordre de la distance interatomique ? La statistique de Maxwell-Boltzmann n'est plus valide et il faut prendre en compte la nature fermionique ou bosonique des particules. Le gaz parfait de fermions a une équation d'état bien plus complexe et ne peut s'obtenir que par un développement en basse température. Au premier ordre, notons que la capacité calorifique est proportionnelle à T. Le gaz parfait de bosons peut se condenser pour former un condensat de Bose-Einstein. On assiste donc à une transition de phase en l'absence d'interactions !
- Comment déterminer le premier coefficient du développement du viriel à l'aide du théorème du viriel ?
- **Dans quels limites l'atmosphère est un gaz parfait ? Comment en convaincre un élève ?**
- **Pour la limite quantique, dans Heisenberg comment passez vous de $dx dp \gg h$ à $x p \gg h$?**
- **Comment mesurer des valeurs de rayons de sphère durs (dans la loi de VdW par exemple ou pour le libre parcours moyen), de distance d'interaction typique pour le potentiel de Lennard-Jones ?**
- **Pourquoi l'énergie cinétique d'un gaz est environ $NkBT$?**
- **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.
- **Définition de la pression « cinétique » : en opposition à quoi ? Est-ce que les billes rebondissent vraiment sur la paroi ou est-ce plus compliqué ?**
- **Ordre de grandeur du dt intervenant dans le calcul de la pression cinétique pour estimer le nombre de chocs par unité de temps ?**
- **Le modèle du gaz parfait est-il valable hors équilibre ?** Oui, pour les phénomènes de transport.
- **Quelle est l'origine du théorème d'équipartition ?**
- **Pourquoi le dernier degré de rotation d'une molécule diatomique ne rentre pas en compte dans le calcul du théorème d'équipartition ?**
- **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.
- **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).

- **Peut-on toujours appliquer la statistique de Maxwell-Boltzmann ?** Elle convient pour des énergies thermiques $kT \gg E$.
- **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.
- **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.
- **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.
- **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.
- **Détails sur les interactions de Van der Waals ?** En $1/r^6$, induit-induit, permanent-permanent, induit-permanent, (London, Debye..)
- **Comment obtenir l'équation de Vand der Waals à partir du modèle d'interactions de Van der Waals ?** Théorème du viriel.
- **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 détentes de Joule-Gay-Lussac et Joule-Thomson ?**
- **Donner un exemple de gaz parfait sans aucune interaction entre les particules. Comment est-ce qu'il se thermalise ?** un corps noir est plus ou moins un gaz parfait de photons (ne pas oublier que le nombre de photons dans le corps noir n'est pas fixé), et est uniquement thermalisé par les interactions avec la paroi.
- **Quelle est la température sur la Lune ? Alors, est-ce que l'application numérique conduisant à dire que la lune n'a pas d'atmosphère est vraiment valide ?** En moyenne, 200K environ. (Vérifier si ça marche est laissé en exercice au lecteur.) Par ailleurs, l'application numérique pour l'hélium sur la Terre montre qu'on « le perd inexorablement (mais lentement) dans l'espace » (VK). C'est déjà arrivé (sur Terre) pour l'hydrogène, ce qui explique que malgré le fait que H est l'élément le plus abondant de l'univers, il n'y ait que 1ppm de dihydrogène dans l'air. De manière générale les objets célestes légers (comme la Lune) ont entièrement perdu leur atmosphère, alors que les objets massifs (comme Jupiter) l'ont intégralement conservée (même l'hydrogène et l'hélium).
- **Est-ce que le théorème d'équipartition est seulement valable en canonique ?** Non, on le démontre assez facilement en microcanonique par exemple. **Est-ce qu'on atteint le 7/2 dû aux degrés de liberté de vibration, en pratique ?** Non, il y a généralement un taux de dissociation des molécules assez important après T vib.

- Est-ce que le $1/r^{12}$ du potentiel de Lennard-Jones a un sens physique particulier? Quelle est la forme typique d'un nuage électronique? Il y a une décroissance exponentielle. Le 12 est complètement empirique, et le 6 aussi d'ailleurs. Par contre $2 \cdot 6 = 12$ ce qui est pratique pour les simulations numériques (on calcule la puissance sixième et on la met au carré) et pour simplifier les calculs.
- Peut-on relier les différents termes du développement de van der Waals aux différentes longueurs caractéristiques qu'on a introduites? Le terme correctif de volume b est lié au coeur de la molécule, et aux collisions; on a en ordres de grandeur $N_A R^3 \sim b$ où R est le rayon d'une molécule (à des facteurs numériques près, c'est le rayon de van der Waals, justement). Le terme de pression est essentiellement lié aux interactions.
- Quand on trace les isothermes de van der Waals et qu'on se rend compte qu'il y a des endroits où le système est instable, qu'est-ce qu'on peut faire pour essayer de résoudre le problème et décrire ce qui se passe en vrai un peu mieux? construction de Maxwell [cf. par exemple Diu et al., Thermodynamique]
- Est-ce que la température empirique absolue est vraiment définie à partir des isothermes d'Amagat? Il y a plusieurs systèmes thermométriques, i.e. plusieurs températures empiriques, et la définition à partir des isothermes d'Amagat en est une, mais on préfère généralement une basée sur les cycles de Carnot [cf. Don S. Lemons, Mere Thermodynamics]
- Citer au moins deux vérifications expérimentales indirectes de la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann? (Largeur des raies Doppler).
- Enoncé du théorème du viriel? Que devient cette expression pour un gaz parfait? Retrouver l'expression de la pression cinétique.

Commentaires

Enoncer la stratégie du calcul.

Lennard Jones c'est expérimental? $dP(v)$ Extensivité de U quand il y a des interactions?

Mettre le tableau d'odg des vitesses quadratiques.

Equipartition en prérequis.