
GAZ PARFAIT, GAZ RÉEL

Niveau

L3

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.

Bibliographie

- Perez Thermodynamique (Théorie cinétique des gaz parfait de maxwell page 24 et gaz réel p 137)

Pré-requis

- Détente de Joule-Thomson
- Théorème d'équipartition
- Notions générales de thermodynamique (pression, volume, énergie interne,...)

Expériences

—

Table des matières

1	Le modèle du gaz parfait	2
1.1	Approche phénoménologique	2
1.2	Hypothèse	2
1.3	Pression cinétique et équation d'état	3
1.4	Première loi de Joule	3
2	Remise en cause du modèle du gaz parfait et limites	5
2.1	Observations expérimentale	5
2.1.1	Coefficients thermo-élastiques	5
2.1.2	Détente de Joule-Thomson et 2 ^e loi de Joule	5
2.1.3	Changement d'état	5
2.1.4	Diagramme d'Amagat	5

2.2	Remise en cause des hypothèses	6
2.2.1	Particules ponctuelles	6
2.2.2	Particules sans interactions :	6
2.2.3	Limite quantique ?	7
3	Vers la modélisation d'un gaz réel : Equation de Van der Waals	7
3.1	Prise en compte du volume et des interactions	7
3.2	Conséquences et limitations	10

Introduction

La thermodynamique s'intéresse de près à la modélisation des gaz : c'est un fluide courant et accessible sur lequel de nombreuses expériences ont été menées, depuis le XVII^e siècle. Savoir comment se comporte un gaz est important tant du point de vue de la compréhension fondamentale de la physique, que du point de vue industriel, pour la construction de machines thermiques.

Pour décrire un gaz ce qu'on cherche c'est son équation d'état, c'est à dire une relation que lie différentes grandeurs qui caractérisent le gaz :

$$f(P, V, T) = 0$$

1 Le modèle du gaz parfait

1.1 Approche phénoménologique

Les premières études quantitative du comportement des gaz remonte au XVII siècle avec la loi de Boyle-Mariote. Ils montrent qu'à $T = cst$ on a $PV = cst$. C'est une observation expérimentale qui marche pour tous les gaz a suffisamment basse pression.

Il y a eu d'autres lois qui ont émergé pour compléter la première relation : 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]

En rassemblant toutes ces considération, on obtient la loi de gaz parfait :

$$PV = nRT$$

(Eh vous avez vu ? la science sa ce fait sur du long terme avec plein de gens qui contribue et pas un génie qui travaille seul dans son coin)

Donc le modèle du gaz parfait n'est pas simplement théorique, il rend compte à l'ordre 0 de la réalité. Cependant, on savait et on sait que cela ne marche pas tous le temps (limite à basse pression)... Ce que l'on se propose de faire ici c'est de reconstruire ce modèle avec un approche microscopique

1.2 Hypothèse

Il y a trois hypothèses fondamentale pour le gaz parfait (Perez) :

- Sphère dure de diamètre négligeable : Le gaz est assimilé à des sphères dure de diamètre négligeable devant la distance qui les sépare. Cela correspond a une bonne description pour un gaz diluée.
- Interaction élastique : Les interactions pour un gaz de sphère dure sont de très courtes portée et de type collision. On les suppose élastique, (la nature de la collision a peu d'influence sur le comportement statistique). Comme les sphères sont supposé de taille négligeable, cela revient plus ou moins à dire qu'il n'y pas d'interaction ? Sauf potentiellement avec les parois.
- "chaos moléculaire à l'équilibre" : à l'équilibre, les position et quantités de mouvement des particules sont distribuées aléatoirement en norme et dans les trois direction de l'espace.

Il y a des hypothèses statistiques en plus :

- Les molécules se répartissent de manière uniforme. La densité moléculaire moyenne est alors :

$$n^* = \frac{N}{V} \simeq \frac{10^{23}}{10^{-2}} = 10^{25} \text{m}^{-3}$$

- On suppose que la distribution des vitesses est isotrope et les vitesses sont indépendantes :

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

1.3 Pression cinétique et équation d'état

Commençons par déterminer la pression qu'exerce un gaz de N particules dans un volume V à température T sur des parois.

On fait un bilan de quantité de mouvement à l'échelle mésoscopique :

- On considère un élément de volume dV contenant l'ensemble des particules qui vont entrer en collision avec la paroi pendant l'intervalle de temps dt . Dans un premier temps, on suppose que les particules sont sous incidence normale
- On fait l'hypothèse de choc élastiques avec la paroi et ainsi que les particules de fluide repartent en direction opposé à la même vitesse.
- La variation de quantité de mouvement d'une particule s'écrit alors

$$d\vec{p} = -2m\vec{v}_q$$

- En moyenne, il y a $\frac{1}{6}$ des molécules avec une vitesse selon $+\vec{e}_x$ et de même selon toutes les autres directions. Le nombre de particules qui cognent la surface sont

$$dN = \frac{n^*}{6}dV = \frac{n^*}{6}v_q S dt$$

- La variation de quantité de mouvement des particules est intégralement transmise à la paroi. On a donc :

$$P_{cin} = \frac{\|d\vec{p}\|dN}{Sdt} = \frac{2mv_q \frac{n^*}{6}v_q S dt}{Sdt} = \frac{1}{3}mv_q^2 n^*$$

- Il nous faut maintenant connaître v_q . Deux solutions :
 - soit on donne la distribution des vitesses de Maxwell Boltzmann et on intègre :

$$dP_v(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_b T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_b T}\right) d^3\vec{v}$$

Donc

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_b T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_b T}\right) 4\pi v^2 dv = \frac{3k_b T}{m}$$

- On utilise le théorème d'équipartition de l'énergie avec 3 degrés de liberté quadratique classique indépendant :

$$\frac{mv_q^2}{2} = \frac{3}{2}k_b T$$

- ODG : $v_q \simeq 400\text{m/s}$ pour le diazote à température ambiante. (non relativiste)
- On déduit :

$$P_{cin} = \frac{N}{V}k_b T = \frac{n}{V}RT$$

1.4 Première loi de Joule

Cadre : Gaz parfait monoatomique. On a $U = E_c + E_p$, ici pas de E_p . Avec l'équipartition de l'énergie on a :

$$U = \frac{3}{2}k_b T$$

On peut définir $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}nR$ et $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{5}{2}nR$

Il y a un bon accord avec l'expérience. Le coefficient $\frac{3}{2}$ devient $\frac{5}{2}$ puis $\frac{7}{2}$ en prenant en compte respectivement les degrés de liberté de rotation et de vibration.

On a réussi à monter un modèle qui correspond à la réalité, dans un certain cadre. On va essayer de préciser ce cadre en regardant les aspects pratiques des hypothèses réalisées, et en essayant de comprendre ce qui doit être pris en compte et fait défaut au modèle du gaz parfait.

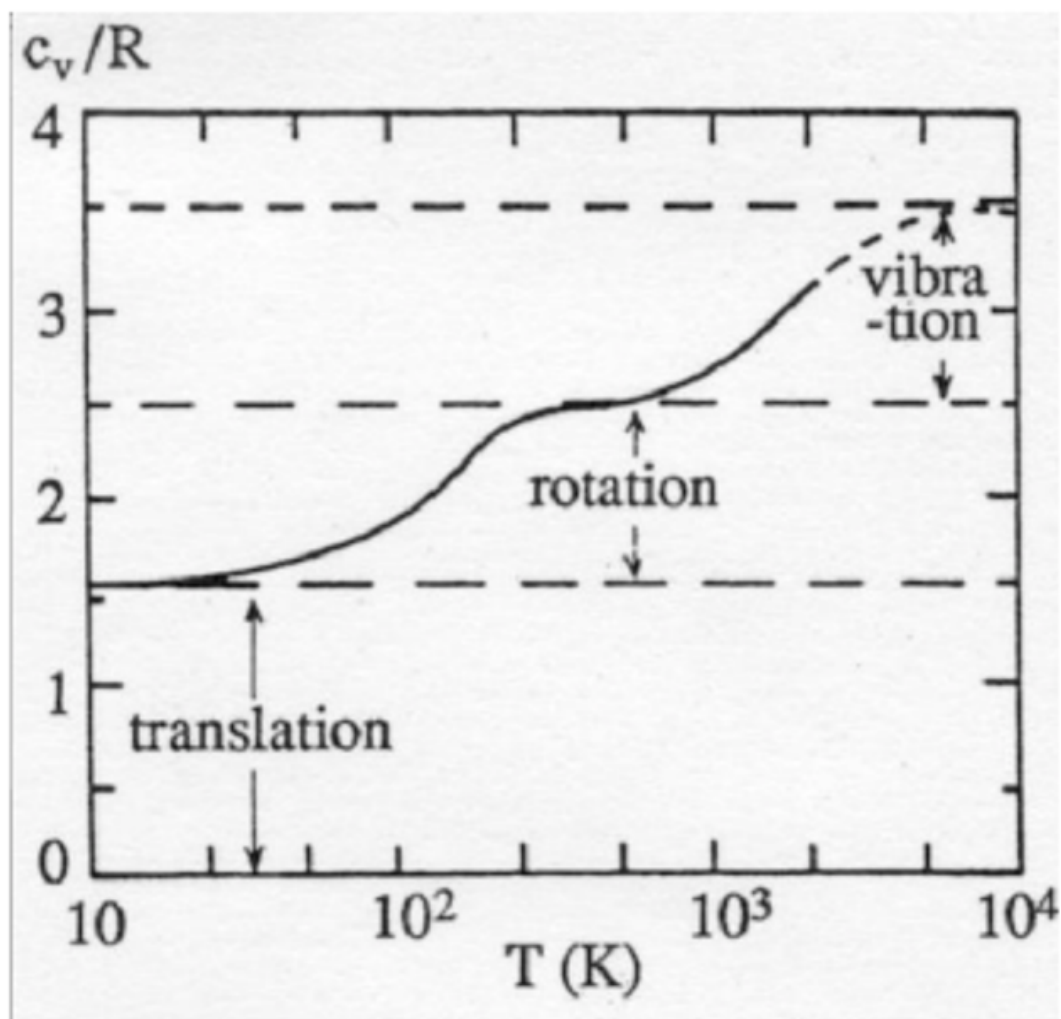


FIGURE 1 – C_v

2 Remise en cause du modèle du gaz parfait et limites

2.1 Observations expérimentale

2.1.1 Coefficients thermo-élastiques

L'équation d'état des gaz parfaits prévoit l'expression suivante pour le coefficient de dilatation isobare :

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}_P$$

Qui dans le cas d'un gaz parfait se simplifie en :

$$\alpha = \frac{nR}{PV} = \frac{1}{T}$$

Le coefficient d'augmentation de pression isochore vaut :

$$\beta = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial T}_V = \frac{1}{T} = \alpha$$

Or, au XIX^e siècle, Henri Victor Regnault démontre que ces coefficients ne sont pas rigoureusement égaux et varient d'un gaz à l'autre. Ces observations remettent en cause les lois de Mariotte, Gay-Lussac... et donc l'équation d'état.

Interprétation : pas simple. On montre avec l'équation de VdW que la valeur de α est modifiée par la prise en compte des interactions et du covolume. Celle de β est uniquement impactée par la prise en compte des interactions.

2.1.2 Détente de Joule-Thomson et 2^e loi de Joule

Détente de Joule-Thomson : détente lente d'un volume V_1 dans le volume $V_1 + V_2$, réalisée à l'aide d'une conduite étroite et d'un milieu poreux (type ouate). Elle est isenthalpique.

D'après la 2^e loi de Joule, une telle détente devrait alors préserver la température du gaz, l'enthalpie ne dépendant que de la température. Joule et Thomson mesurent un refroidissement, qui permet alors de quantifier l'écart au gaz parfait. En pratique, lorsque l'on vide une bouteille de gaz dans la bombonne de chantilly, elle est toute froide après la détente.

Interprétation : L'énergie interne du gaz réel est plus élevée à cause des interactions entre particules. Lorsque le volume diminue, on diminue ces interactions et donc l'énergie interne diminue, ce qui se traduit par une diminution de la température.

2.1.3 Changement d'état

Si on comprime un gaz (SF₆) on remarque que pour des pressions suffisamment grande, il y a formation d'un liquide. Ceci n'est pas pris en compte dans le modèle du gaz parfait.

Manip SF6

Interprétation : ce sont encore les interactions qu'il faut prendre en compte

2.1.4 Diagramme d'Amagat

Le diagramme d'Amagat (XIX^e) est la représentation de PV (ou Pv_m en l'occurrence) en fonction de P . On remarque que la limite des gaz parfaits n'est valide qu'à basse pression :

En effet, le modèle du gaz parfait prévoit $PV = Nk_B T = cste(P)$

Transition :

On voit donc que le modèle du gaz parfait est valable pour les basses pressions, et correspond à un gaz infiniment dilué, où les particules ne se voient pas. Nous allons alors préciser leur cadre.

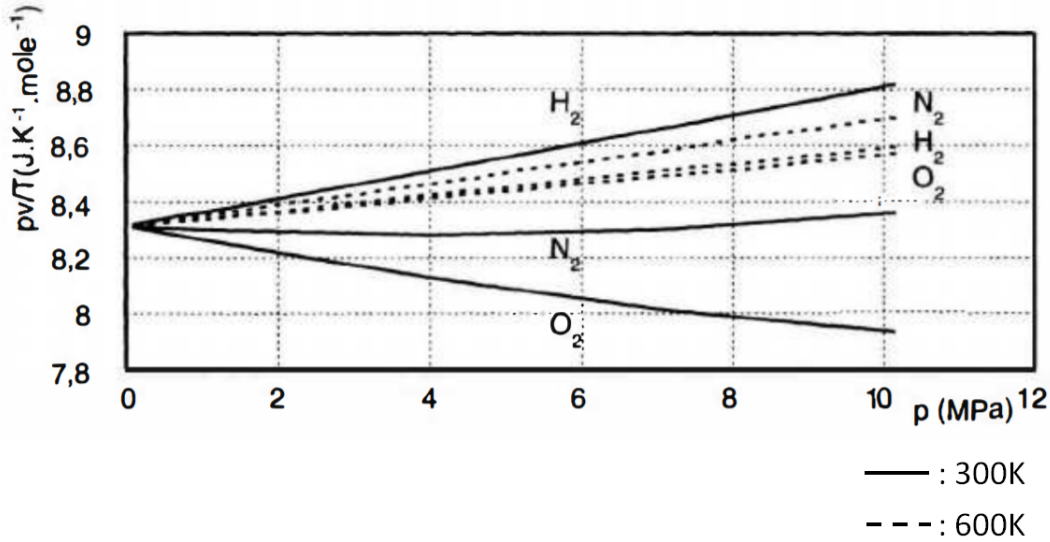


FIGURE 2 – Amagat (source DIU) ; il faut rajouter une droite pour le cas des gaz parfaits.

2.2 Remise en cause des hypothèses

2.2.1 Particules ponctuelles

Si les particules ne s'entrechoquent pas, le gaz ne peut se thermaliser. (ou qu'avec les parois)

On doit donc prendre en compte le volume des particules, ce qui conduit à réduire le volume accessible.

On peut se demander à quel point cette hypothèse est valable : il faut comparer le libre parcours moyen l et la distance inter-particule d . Si $l \gg d$, les collisions seront assez rares.

Libre parcours moyen : Le libre parcours moyen est la distance moyenne parcourue par chaque particules entre 2 chocs.

On considère qu'une particule parcourt en moyenne la distance l avant d'en percuter une autre. Cela signifie que dans le cylindre de volume $l \times \pi(2r)^2$, on trouve en moyenne une particule (*faire un dessin*). On en déduit :

$$l = \frac{1}{n^* \pi (2r)^2}$$

Dans les Conditions Normales de Température et de Pression, $n^* \approx 1 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$, $r \approx 1 \text{ Å}$ donc $l \approx 3 \mu\text{m}$. Par ailleurs, $d \approx \left(\frac{1}{n^*}\right)^{1/3} \approx 5 \text{ nm}$: cette hypothèse semble assez largement valide.

L'hypothèse semble valide à toute pression : il semble même qu'elle soit d'autant plus valide que la pression augmente !

2.2.2 Particules sans interactions :

Si les particules n'ont d'autre interaction que des chocs, on ne peut concevoir l'existence de la phase liquide. En effet, en phase liquide, les interactions prennent une importance primordiale.

Quelles sont ces interaction ? Les interactions entre particules d'un gaz peuvent être modélisé par des interaction de type Van der Waals (potentiel de Lenard Jones) :

$$V(r) = 4\epsilon_0 \left(\left(\frac{r_1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_1}{r} \right)^6 \right)$$

Il est pas forcément utile d'écrire la formule, par contre dessiner sa forme pour montre qu'elle est répulsive à courte distance et attractive à longue distance c'est important. La répulsion traduit la non inter pénétrabilité des noyaux, et l'attraction l'interaction électrostatique.

On simplifie un peu cette interaction en considérant que chaque particule interagit avec les autre sur une distance r_0 (définissant un volume V_{int}) dans laquelle il y a un potentiel $-V_0$. On compare alors l'énergie d'interaction avec l'énergie cinétique :

$$\frac{\langle E_p \rangle}{\langle E_c \rangle} = \frac{N \times \frac{N}{V} \times V_{int} \times V_0}{N k_b T} \simeq \frac{N V_0 r_0^3}{V k_b T}$$

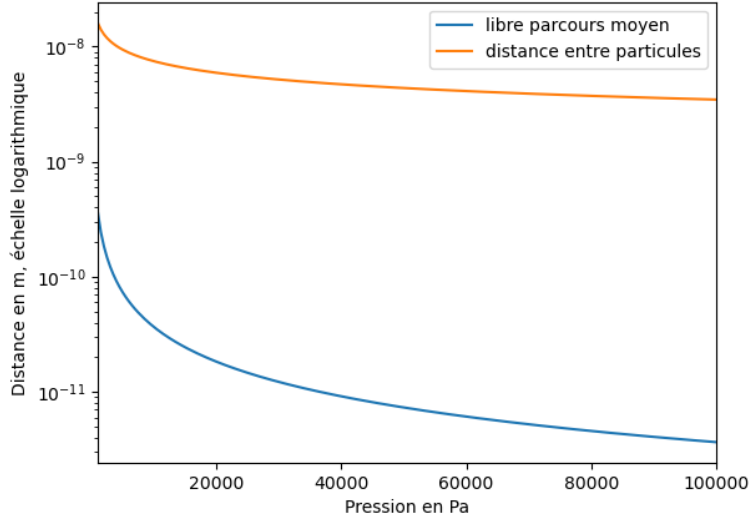


FIGURE 3 – Représentation du libre parcours moyen et de la distance moyenne entre particules en fonction de la pression. Température : $T=300K$

L'hypothèse des gaz parfait se justifie si

$$\frac{\langle E_p \rangle}{\langle E_c \rangle} \ll 1$$

On fait l'application numérique : $N/V \simeq 10^{25} \text{m}^{-3}$, $r_0 = 4A$, $V_0 = 10^{-2} \text{eV}$. Donc on trouve dans les conditions normales :

$$\frac{\langle E_p \rangle}{\langle E_c \rangle} \simeq 7 \times 10^{-4}$$

Donc c'est assez bien vérifié et d'autant plus que le gaz est dilué.

2.2.3 Limite quantique ?

On se demande si on doit prendre en compte le caractère quantique du gaz. Pour cela on compare la longueur d'onde de De Broglie λ_{DB} avec la distance moyenne entre les particules d . En effet λ_{DB} caractérise l'extension spatiale caractéristique d'un paquet d'onde, donc si $d \gg \lambda_{DB}$ alors il n'y aura pas de recouvrement des paquets d'ondes et on pourra prendre une approche classique.

$$\lambda_{DB} = \frac{\hbar}{\sqrt{3mk_bT}} \quad \text{et} \quad d \simeq \left(\frac{1}{n}\right)^{3/2}$$

Pour H_2 on a $\lambda_{DB} = 0.2$ et $d = 30A$ dans les CNTP. Donc c'est ok de pas prendre la quantique. Pour un gaz d'électron il faudra prendre en compte la quantique (théorie des bandes $\lambda_{DB} = 10$ et $d = 1A$)

On voit que l'hypothèse du gaz classique est valide à basse pression.

3 Vers la modélisation d'un gaz réel : Equation de Van der Waals

3.1 Prise en compte du volume et des interactions

L'équation de Van der Waals s'écrit :

$$\left(P - a \left(\frac{N}{V}\right)^2\right) (V - Nb) = Nk_bT$$

Cette équation modélise les gaz en prenant en compte le caractère non ponctuel des particules et en prenant en compte leurs interactions :

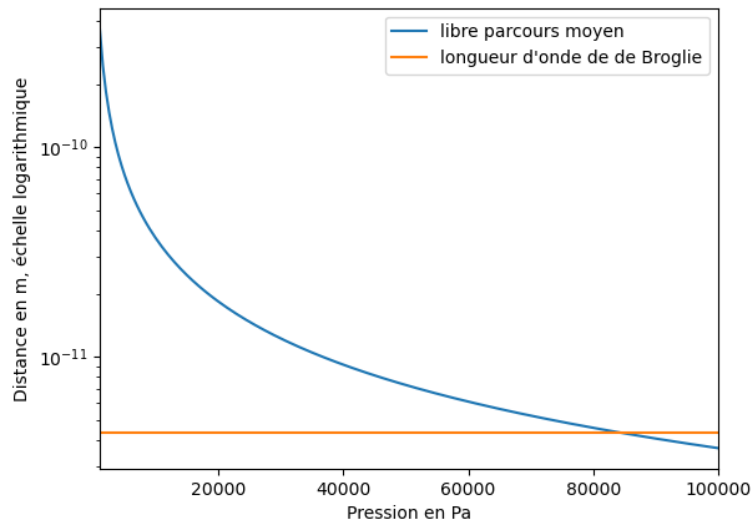


FIGURE 4 – Comparaison entre l et λ_{dB} , en fonction de P , à 300K.

- $(V - Nb)$ est le terme qui permet de rendre compte du volume exclu autour des particules
- $-a \left(\frac{N}{V}\right)^2$ est une correction de la pression. Cela prend en compte les interactions de Van der Waal. 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 de l'intérieur de l'enceinte 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 $(N/V)^2$.

Ordre de grandeur de a et b : il est intéressant de noter que l'hélium, faisant très peu d'interactions, a un volume molaire proche de celui du gaz parfait. Cela montre l'importance de leur prise en compte pour les gaz réels.

Fluide	$a(\text{J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2})$	$b(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
He	$3,44 \times 10^{-3}$	$23,4 \times 10^{-6}$
H ₂	$24,8 \times 10^{-3}$	$26,6 \times 10^{-6}$
O ₂	138×10^{-3}	$31,8 \times 10^{-6}$
N ₂	130×10^{-3}	$38,0 \times 10^{-6}$
CO ₂	366×10^{-3}	$42,9 \times 10^{-6}$

FIGURE 5 – Valeurs de a et b (source Perez page 145). Volume molaire d'un gaz parfait aux CNTP : 22.4L/mol.

Pour trouver a et b il y a des expressions qui dépendent du point critique, voir le Perez page 145. On trace les isothermes :

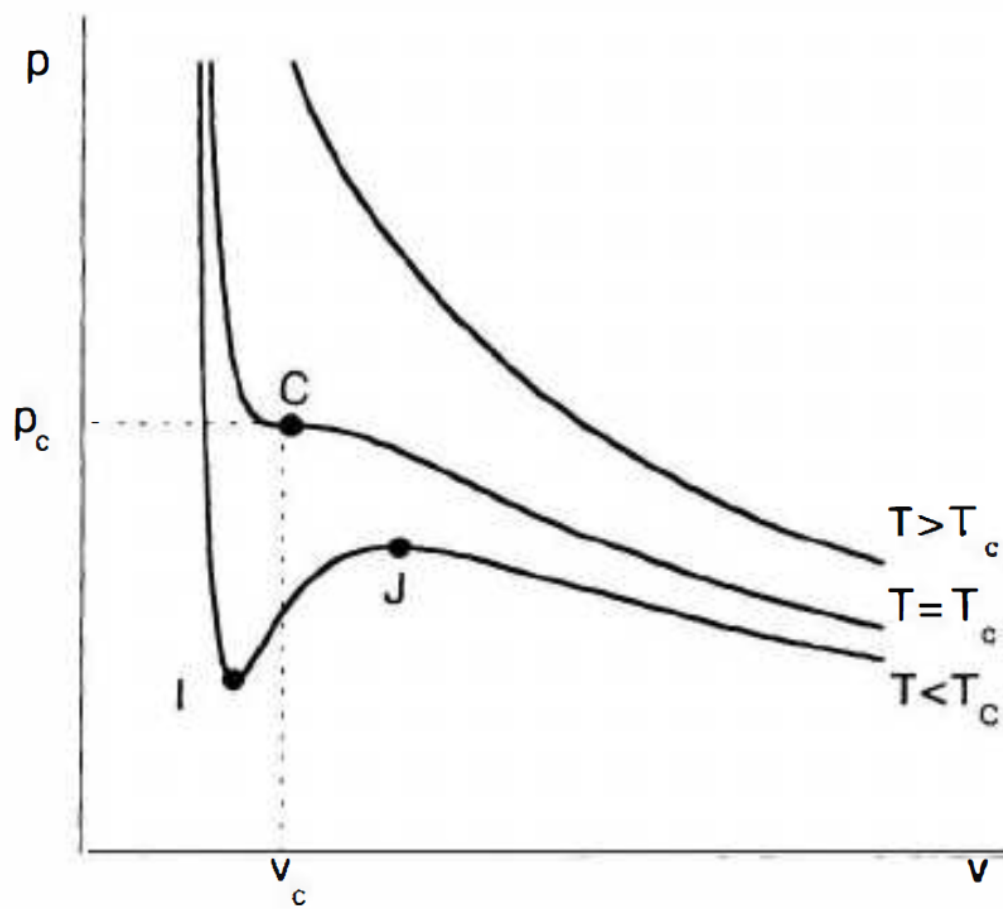


FIGURE 6 – *Van der Waals (source DIU)*

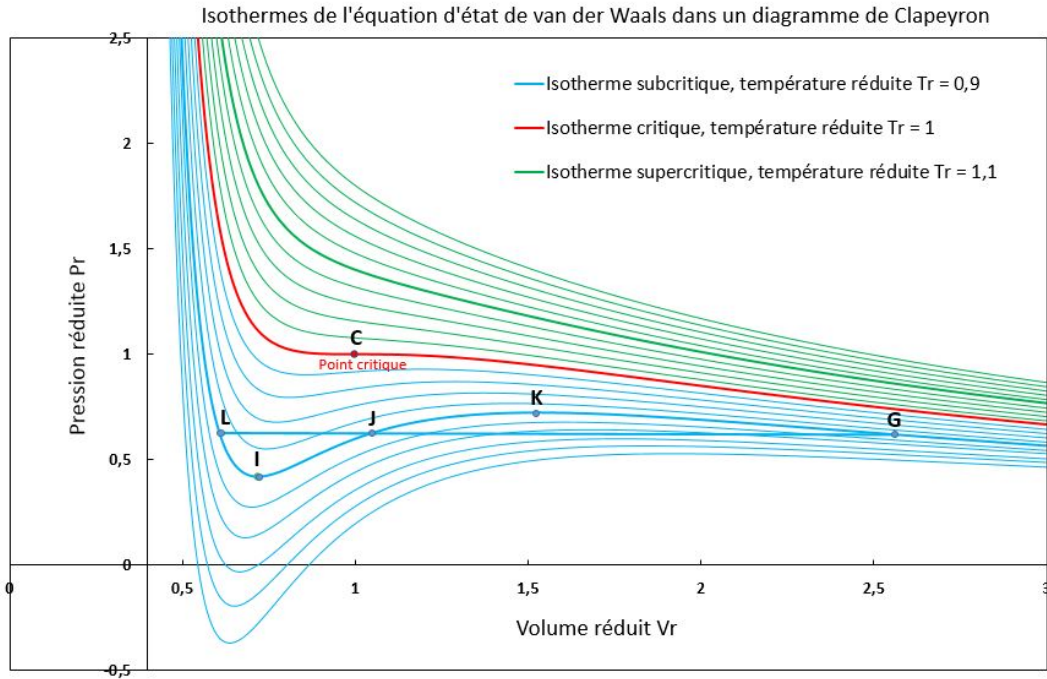


FIGURE 7 – Isothermes dans le diagramme de Clapeyron pour l'équation de Van der Waals.

3.2 Conséquences et limitations

Palier de changement d'état :

On observe qu'en dessous du point critique (caractérisé par T_c) $\frac{\partial P}{\partial V} > 0$, donc la compressibilité isotherme est négative. Ce gaz est instable : lorsque la pression augmente, le volume diminue. C'est dans ce domaine que l'on observe un changement d'état. Cela correspond à la zone IK sur le graphe de la figure 7. L'expérience montre que le changement d'état se fait à pression constante, entre L et G.

Si on trace la vraie isotherme (avec SF6 par exemple) on remarque que l'on observe un plateau à la place du zigzag. Ce plateau n'est pas pris en compte dans le modèle du gaz parfait mais peut s'en déduire par la construction de Maxwell : le plateau formé est celui qui compense les aires des portions LJ et JG.

Facteur de compressibilité :

Pour tous les gaz on peut calculer le facteur de compressibilité : $Z = \frac{PV_m}{RT}$. Celui-ci vaut $3/8$ au point critique pour tous les gaz (Perez), ce qui n'est pas le cas : cela varie entre 0.2 et 0.9 en fonction des gaz.

Le modèle ne rend pas compte de l'existence d'un point triple, et donc pas de l'existence du solide.

L'équation de VdW prévoit que C_V la capacité thermique isochore ne dépend pas de la pression :

$$P = \frac{nR}{V - nb}T - \frac{an^2}{V^2}$$

Ce qui n'est pas observé expérimentalement.

Conclusion

Nous avons suivi la démarche expérimentale historique menant à l'établissement du gaz parfait. Nous avons ensuite, formaliser le problème et retrouver l'équation d'état du gaz parfait. Cependant, des résultats expérimentaux ne sont pas pris en compte dans les modèles et nous avons donc remis en question nos hypothèse. Nous avons alors souligné que le modèle du gaz parfait correspond à une approximation des gaz à faible pression. Nous avons donc discuter le gaz le modèle de Van der Waals, qui est plus riche dans la mesure où il permet de rendre compte notamment des changements d'états. Il est à noter que celui-ci reste un modèle et il possède ses limites. L'ordre d'approximation supérieur est celui du développement du Viriel (développement de PV/nRT en puissances de $1/v_m$). Il donne des résultats corrects à 99,96 % pour l'hélium à 100 bar à l'ordre 3.

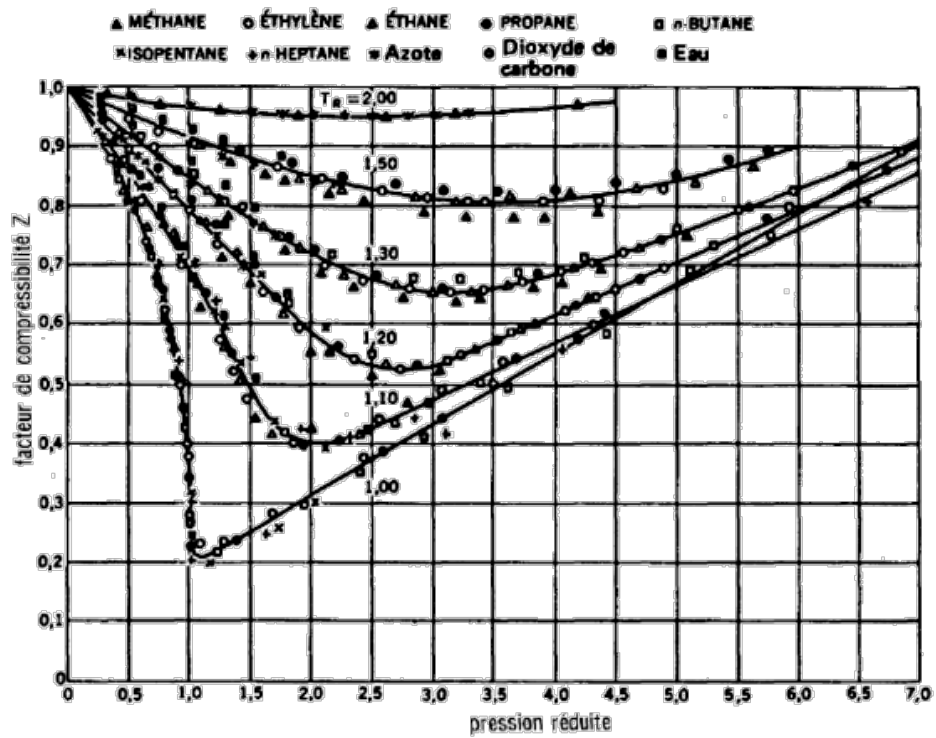


FIGURE 8 – Représentation de Z en fonction de P . Ce diagramme est aussi appelé diagramme d'Amagat.