

Titre : Gaz parfait, gaz réel

Présentée par : Eloïse Mestre

Rapport écrit par : Damien Moulin

Correcteur : Stefan Fauve

Date : 7/1/2020

Bibliographie de la leçon :

Titre	Auteurs	Éditeur	Année
Thermodynamique	DGLR		
Thermodynamique Classique	Puzzo		
Physique statistique	DGLR		
Thermodynamique	BFR		

Plan détaillé

I/ Le modèle des gaz parfaits

- 1/ Définition et domaine de validité
- 2/ Pression cinétique, équation d'onde

II/ Du gaz parfait au gaz réel

- 1/ Loi de Joule
- 2/ Détente de joule Gay-Lussac
- 3/ Détente de Joule-Thomson

III/ Description des gaz réels

- 1/ Prise en compte des interactions
- 2/ Modèle de Van der Waals
- 3/ Développement du Viriel

Niveau choisi pour la leçon : L2

Pré-requis : Mécanique classique, thermodynamique classique (fonctions thermodynamiques)

Intro

Au 17^e et 18^e, les scientifiques remarquent que les grandeurs qui décrivent un gaz (P,V,T) semblent respecter certaines lois.

Introduction :

- Boyle (1663) et Mariotte (1676) : $pV=F_1(T)$
- Gay-Lussac : $V/T=F_2(p)$
- Charles : $p=F_3(V)T$
- Avogadro : $pV=nF_4(T)$

Toutes ces lois se rapprochent au modèle bien connu aujourd'hui du gaz parfait que l'on va s'attacher à décrire microscopiquement afin de considérer sa validité et son universalité.

I/ Modèle du gaz parfait

1/ Définition et domaine de validité

Définition : un GP est un gaz homogène composé de particules ponctuelles de masse m dont l'énergie potentielle d'interaction est négligeable devant l'énergie cinétique globale.

Les seules interactions considérées d'un gaz dans une enceinte sont les chocs élastiques des particules avec la paroi.

L'équation d'état d'un tel gaz est $PV = nRT$

P en Pa, V en m^3 , n en mol/m^3 , $R = k_B N_A = 8,314 J/mol/K$, T en K

Ce modèle est valide dans le cas où le gaz est très dilué.

On peut montrer qu'une modélisation microscopique du gaz parfait permet de retrouver

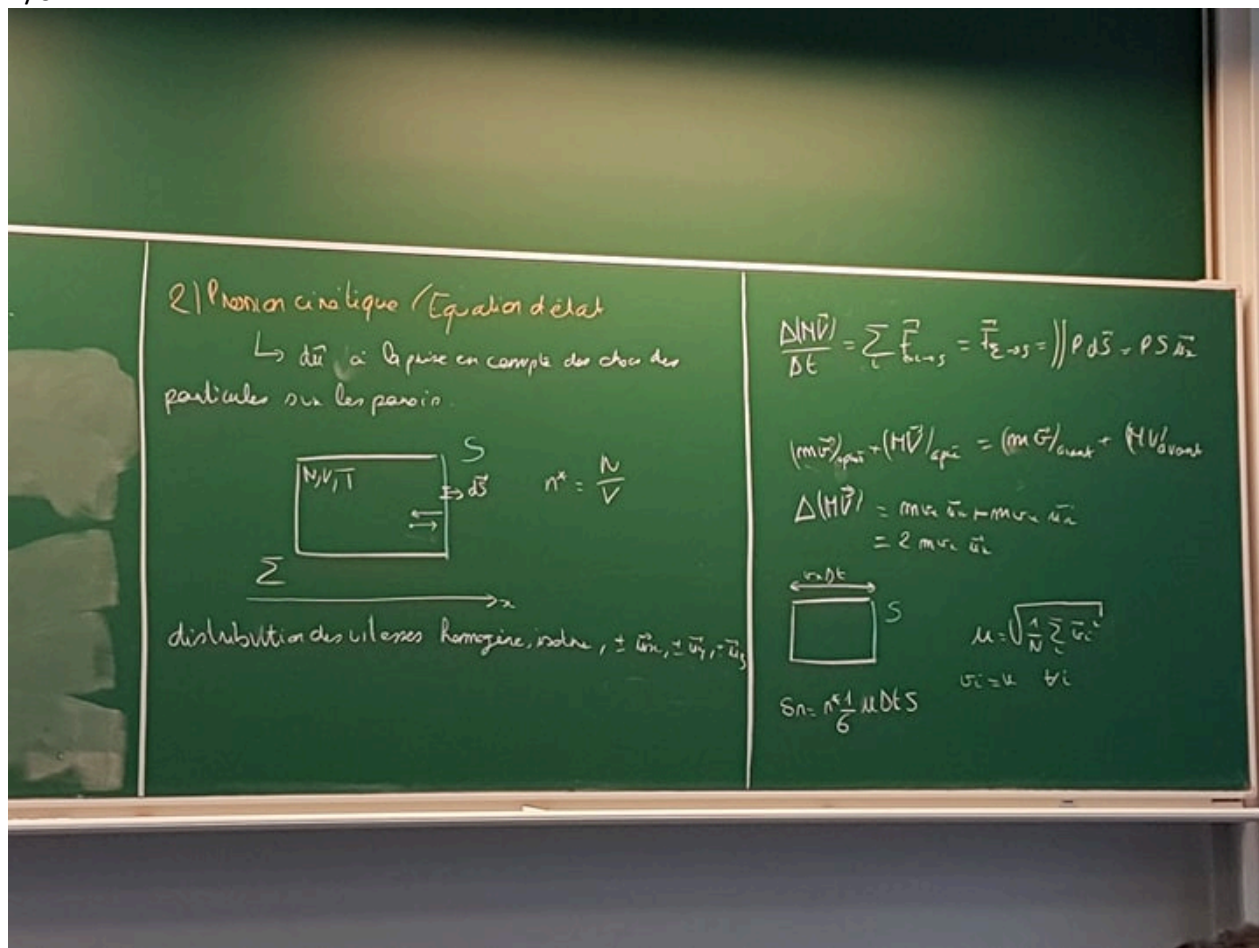
l'équation d'état associé.

2/ Pression cinétique et équation d'état.

Définition de la pression cinétique : force surfacique exercé par le gaz sur un paroi du fait des très nombreux chocs des particules avec la parois.

On considère une enceinte E de volume V contenant un gaz parfait de N particules de masse m supposées ponctuelles à la température T.

On suppose pour simplifier les calculs que la distribution des vitesses est telle qu'en norme toutes les particules ont la vitesse quadratique moyenne et telle que les particules se dirigent uniquement selon les directions u_x , $-u_x$, u_y , $-u_y$, u_z et $-u_z$ avec pour chacune une probabilité $1/6$.



On effectue un PFD sur une parois. Cf tableau.

Finalement on obtient $P = \frac{1}{3} N/V m u^2$

Or comme le gaz est parfait, $U = E_c$ et d'après le théorème d'équipartition, $U = \frac{3N}{2} k_B T$

D'où $PV = nRT$.

Notamment on a trouvé $PV = \frac{2}{3} U$

Transition :

C'est bien beau, mais le modèle des gaz parfaits est un modèle et on peut légitimement se demander comment vérifier facilement si un gaz est parfait ou non. Pour cela on s'appuie sur les lois de Joule.

II/ Du gaz parfait au gaz réel

1/ Lois de Joule

Avec le modèle du gaz parfait, on a vu que $U(T) = \frac{3}{2} k_b T$ et si on calcule son enthalpie, on trouve également, $H = H(T) = \frac{3}{2} N k_b T + PV = \frac{3}{2} N k_b T + N k_b T = \frac{5}{2} k_b T$

Donc U et H ne dépendent que de T .

C'est ce qu'on appelle la loi de Joule : les gaz parfaits satisfont aux deux lois de Joule.

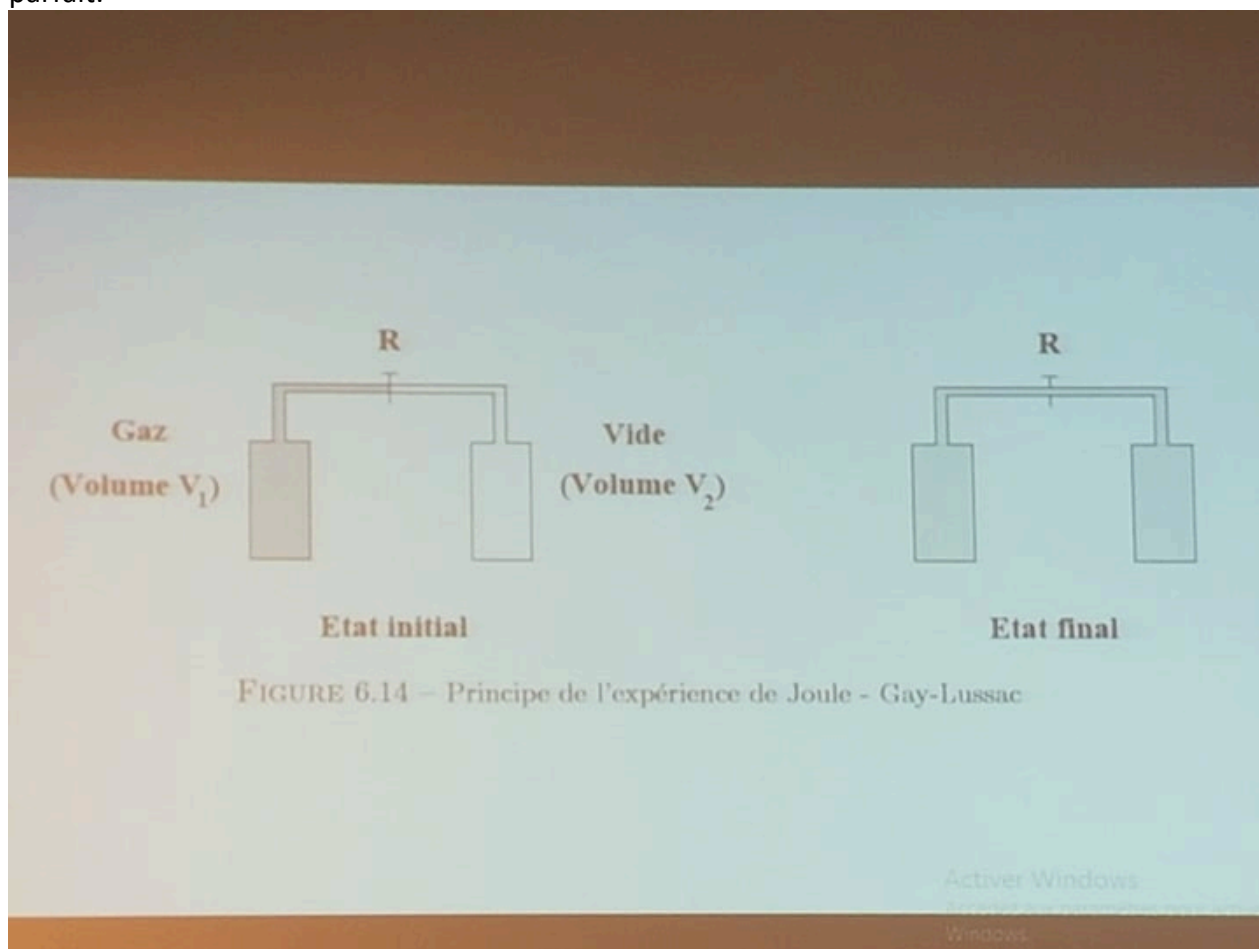
Ces lois fournissent un bon critère pour juger si les gaz sont modélisables par le modèle du GP ou non grâce aux détente.

2/ Détente de Joules Gay Lussac (cf slide)

Cette détente permet de vérifier qu'un gaz respecte ou non la première loi de Joule : $U = U(T)$.

On réalise une détente adiabatique dans le vide avec des parois rigides et calorifugées.

On a donc $DU = W + Q = 0$ d'après le premier principe. Donc $DU = 0$ dont $DT = 0$ pour un gaz parfait.



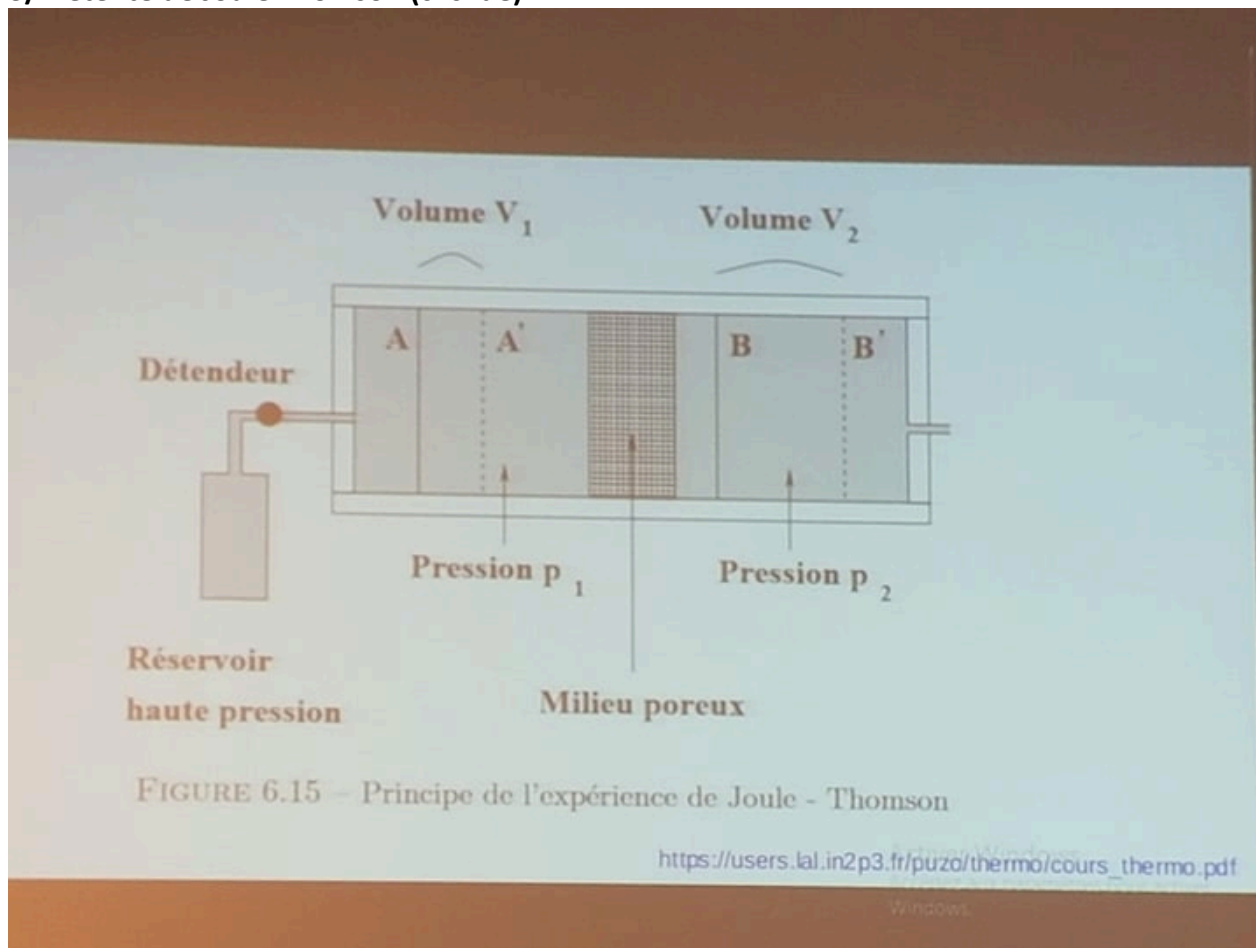
Expérimentalement, le plus souvent, $T_2 < T_1$.

(en fait si on appelle b le coefficient de dilatation isochore, on a refroidissement lorsque $b > 1/T_1$ et échauffement si $b < 1/T_2$).

Exemple :

- Pour 1 mol de CO_2 à 20°C et P_{atm} , $DT = -0,27^\circ\text{C}$ en doublant de volume.
- Pour $T_1 > 200\text{K}$, la détente de l'hélium produit un échauffement (Idem à T ambiant, la détente de H_2 produit un échauffement).

3/ Détente de Joule Thomson (cf slide)



Cette détente permet de vérifier qu'un gaz respecte ou non la seconde loi de Joule : $H = H(T)$. On force l'écoulement lent du gaz le long d'un tuyau obstrué par un milieu poreux. La pression P_1 en amont du tampon est supérieure à la pression P_2 en aval du tampon. Tout se passe comme si à l'instant t , un piston en A poussait le gaz en balayant un volume V_1 , fournissant un travail $P_1 V_1$ au gaz pendant dt . Pendant ce temps, un piston en B fournirait un travail $-P_2 V_2$ au gaz en parcourant le volume V_2 pendant dt . $dU = P_1 V_1 - P_2 V_2$ car les parois sont calorifugées. Donc $H_2 = H_1$. La transformation est donc isenthalpique. Pour un gaz parfait on devrait donc avoir $DT = 0$.

Transition : pour les gaz qui n'auront pas vérifié les deux lois de Joule, on va voir qu'il existe d'autres modèles plus concluants.

III/ Description des gaz réels

1/ Prise en compte des interactions

Ce qui rend le modèle du gaz parfait un peu boiteux c'est justement qu'on néglige les interactions entre particules. Pourtant celles-ci existent. Cf slide sur le diagramme de Clapeyron. On voit que le gaz parfait fonctionne bien à haute température à basse pression par rapport aux températures et pressions critiques.

Description de l'isotherme critique, sous critiques et sur-critiques. Description des courbes de saturation.

Les changements d'états sont la preuve que les interactions entre particules peuvent devenir non négligeables et qu'il peut être intéressant de les prendre en compte.

2/ Modèle de Van der Waals

Dans un gaz réel, si les molécules admettent un moment dipolaire permanents, elles exercent les unes sur les autres des forces attractives à grande distance. Mais même en l'absence de moment dipolaire permanent, les particules admettent toujours un moment dipolaire instantané induit dû au fait que la densité électronique est probabiliste et il existe donc également des forces attractives à grande distance. On regroupe ces forces sous l'appellation de forces de VdW (10 à 40kJ/mol) qui vont tendre à diminuer la pression du gaz réel sur un parois. Ces interactions vont permettre d'ajouter une correction au modèle des gaz parfait ou il faut ajouter un terme de cohésion à la pression.

De plus un gaz réel est composé de particules non ponctuelles qui ne peuvent s'interpénétrer (principe d'exclusion de Pauli). Il existe donc une force répulsive à courte distance. Le volume disponible pour les particules est donc plus faible que le volume réel.

Finalement on obtient l'équation de Van der Waals.

3/ Développement du Viriel.

Expérimentalement on a constaté qu'à basse pression (ou lorsque le gaz est très dilué), on a $PV = nRT$. Le développement du Viriel propose de développer cette expression en série entière de la concentration lorsqu'on s'éloigne d'une pression nulle.

On peut montrer que le développement du Viriel est un développement du Viriel du second ordre.

Conclusion : Ce qui est intéressant avec ces modèles c'est qu'il nous permet d'expliquer les transitions de phase, ce qui n'était pas possible avec un gaz parfait.

Questions posées par l'enseignant

Quelle est l'utilité d'une fonction d'état ?

Dans la démonstration de la pression cinétique, pourquoi la particule rebondit à la même vitesse ?

Conservation de la quantité de mouvement globale (on néglige la variation de quantité de mouvement de la paroi)

Quand on trouve $PV = \frac{2}{3} U$ quelles sont les hypothèses ?

Monoatomique

Cette relation est-elle vraie pour un gaz réel ?

Oui mais difficile à montrer dans ce cadre

Un gaz qui suit les 2 lois de Joule est il parfait ?

oui si on suppose que la définition est $PV = nRT$

Peut on expliquer l'ordre de grandeur de a le terme de cohésion dans l'équation de Van der Waals ?

C'est quoi le théorème du Viriel ?

$$2\langle E_c \rangle = k \langle E_p \rangle$$

Le théorème d'équipartition est valide dans quelles conditions ?

Approximation classique

C'est quoi l'ordre de grandeur du parcours moyen dans un gaz parfait ?

10 μ m

Quelle est la probabilité de chocs entre 2 particules dans un gaz parfait ?

Commentaires donnés par l'enseignant

Partie réservée au correcteur

Avis général sur la leçon (plan, contenu, etc.)

Les aspects importants ont été considérés : définition du gaz parfait, calcul de la pression cinétique, obtention de l'équation d'état. Les deux lois de Joule et les écarts au comportement du type gaz parfait. Enfin la prise en compte des interactions entre molécules (équation de van der Waals, développement du viriel). Il aurait été bien de discuter (rapidement) le cas des gaz polyatomiques.

Notions fondamentales à aborder, secondaires, délicates

- Le comportement expérimental des gaz réels à la limite des faibles pressions dans le diagramme d'Amagat. Les expériences de Joule et al. et le cas limite des lois de Joule.
- Le modèle du gaz parfait, le calcul simple de la pression, la température cinétique, l'équation d'état, l'énergie interne, la capacité calorifique.
- La validité du théorème d'équipartition de l'énergie illustrée par l'équation d'état des gaz diatomiques en fonction de la température.
- Les corrections possibles de l'équation d'état du gaz parfait pour décrire des gaz réels (van der Waals, viriel)

- Donner des ordres de grandeurs et montrer en particulier que pour tout gaz, le libre parcours moyen est grand par rapport à la distance moyenne entre molécules.
- Donner l'argument simple pour justifier la distribution de Maxwell en insistant sur les hypothèses nécessaires (cf BFR)
- Montrer que la forme de la vitesse quadratique moyenne s'obtient par analyse dimensionnelle si on néglige la taille des molécules. Si on la prend en compte, montrer qu'elle est multipliée par une fonction d'un terme dépendant de la densité et de la taille des molécules.
- Indiquer que la validité de $PV=2U/3$ ne se limite pas au gaz parfait monoatomique si on sait le justifier (cf Castaing)

- L'hypothèse de particules ponctuelles conduit à une probabilité de collision nulle et donc à un libre parcours moyen infini. Il faut signaler le problème.
- L'argument simple pour justifier la statistique de Maxwell-Boltzmann nécessite en plus de l'homogénéité et de l'isotropie, l'indépendance des différentes composantes de la vitesse.
- Le théorème d'équipartition de l'énergie nécessite des hypothèses (limite classique et approximation classique) (cf Castaing)

Expériences possibles (en particulier pour l'agrégation docteur)

Bibliographie conseillée

Bertin, Faroux, Renaud, Thermodynamique, Dunod (pour la justification simple de la distribution de Maxwell)

Castaing, Thermodynamique statistique, Masson (pour la validité du théorème d'équipartition et pour l'extension de $PV=2U/3$ à un gaz réel.