

Table des matières

1	Introduction	1
2	Le modèle du gaz parfait	2
2.1	Théorie cinétique des gaz	2
2.2	Propriétés des gaz parfaits.	4
2.3	Limites du modèle du gaz parfait : l'exemple de la détente de JGL	5
3	Gaz réels	6
3.1	Un modèle qui prend en compte les interactions	6
3.2	Une nouvelle équation d'état	7
3.3	Applications de l'équation de Van Der Waals	7
4	Conclusion	7
5	Questions	7
6	Conseils bibliographiques	8

1 Introduction

Niveau : CPGE, Licence 2

Prérequis : Lois des gaz parfaits-Définition des coefficients calorimétriques-Premier principe de la thermodynamique-Diagramme P,T d'un corps pur

L'introduction consiste tout simplement à reprendre les étudiants là où ils ont abouti après les années de lycée : la loi des gaz parfaits. Ainsi, on introduit la notion de gaz comme quelque chose d'assez intuitif basé sur des propriétés macroscopiques (les variables d'états) qui sont liées entre elles par une relation (la loi des gaz parfaits). **Le message de la leçon que j'ai choisi de présenter** consiste à faire un pas en avant à partir de ce background. L'idée est clairement de montrer qu'il existe un lien entre la description microscopique et macroscopique de la matière. Que ce lien permet d'aboutir à la loi des gaz parfaits, à une meilleure compréhension de cette loi et donc à ces limites (les gaz réels). Pour introduire naturellement ce message j'insiste sur le fait que c'est la raison pour laquelle on s'intéresse au problème compliqué de la description microscopique (Problème à grand nombre de particules, je fais A.N pour 1 mm^3 d'air, on a environ 3×10^{16} particules.)

2 Le modèle du gaz parfait

2.1 Théorie cinétique des gaz

Cette partie, qui est à la fois la plus importante et la plus compliquée, n'a pas été traitée de façon rigoureuse lors de ma présentation. En plus du manque de rigueur de ma part, l'approche (c'est l'approche effectuée dans le Diu de physique statistique) par le principe fondamentale sur un système ouvert n'est pas approprié pour une leçon à un niveau L2. Je vais essayer dans ce compte-rendu de proposer une meilleure option pour mener le calcul de la pression cinétique de façon plus compréhensible et correcte.

► Hypothèse fondamentale d'absence d'interaction

Dans la théorie cinétique des gaz, une des idées est de montrer que la connaissance de la vitesse des particules (d'où le terme cinétique) va permettre de faire le lien entre les différentes variables d'état du gaz. L'Hypothèse fondamentale de la démonstration de la loi des gaz parfait est l'absence d'interaction entre les particules de gaz. L'énergie interne des particules se résume à leur énergie cinétique (pas d'énergie potentielle) et on peut écrire :

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 \quad (2.1)$$

La somme ci-dessus porte sur un gaz contenant N particules.

► Pourquoi parle-on de théorie cinétique ?

L'idée fondamentale est que la vitesse des particules (d'où le terme cinétique) est responsable de l'agitation thermique. Ou encore que la **description microscopique** (particule de vitesse v) donne naissance à une **grandeur macroscopique** (la température). L'idée de la leçon n'est pas de rentrer précisément dans les détails de l'origine de cette température et on **admet** la distribution de vitesse de Maxwell-Boltzmann. La probabilité qu'une particule soit à une vitesse \vec{v} à $d\vec{v}$ près est

$$dP(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{k_B T}} dv \quad (2.2)$$

ce qui permet d'avoir une estimation de la vitesse quadratique moyenne selon un axe :

$$\langle v_z^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_z^2 P(v) dv = \frac{k_B T}{m} \quad (2.3)$$

et la vitesse quadratique moyenne totale :

$$\langle v^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v^2 P(v) dv = \frac{3k_B T}{m} \quad (2.4)$$

C'est par la notion de vitesse quadratique moyenne que la température va apparaître.

► **Pression cinétique**

Considérons une surface infinitésimale $d\vec{S} = dS \vec{e}_z$, et $d\vec{F}$ la force exercée par les particules de gaz sur cet élément de paroi, la **pression cinétique** P est définie comme :

$$d\vec{F} = P dS \vec{e}_z \quad (2.5)$$

Par loi des actions réciproques, la force exercée par la paroi sur les particules est :

$$d\vec{F}' = -P dS \vec{e}_z \quad (2.6)$$

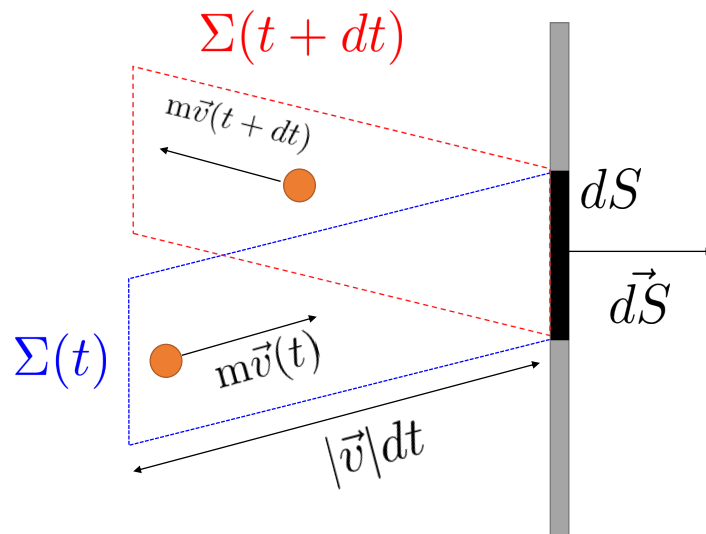
► **Bilan de quantité de mouvement sur un système fermé**

Fig. 1 – Bilan de quantité de mouvement

Le système considéré (Σ) est ainsi un **système fermé** constitué des particules qui vont entrer en collision avec la paroi entre les temps t et $t + dt$ (voir Fig. 1). Nous réalisons un bilan de quantité de mouvement sur le système entre les instants t et $t + dt$. Les particules de gaz susceptibles d'atteindre la surface dS pendant le temps dt sont contenues dans le cylindre de longueur $|\vec{v}|dt$ et de base $dS \vec{e}_z$. Son volume est donc $d\tau = v_z \cdot dS \cdot dt$. Calculons la quantité de mouvement selon l'axe (Oz) p_{1z} **d'une particule ayant une vitesse** v_z à l'instant t .

$$p_{1z}(t) = mv_z \quad (2.7)$$

En supposant une **collision élastique avec la paroi**, alors la particule repart avec une quantité de mouvement à $t + dt$:

$$p_{1z}(t + dt) = -mv_z \quad (2.8)$$

Le cylindre contient un nombre de particule qui équivaut au produit de la densité volumique par le volume du cylindre :

$$dN = (N/2V) \cdot d\tau \quad (2.9)$$

Le facteur $1/2$ vient du fait que seul la moitié des particules peuvent frapper la paroi entre les instants t et $t + dt$ (Il faut que leur vitesse soit de signe positif). On obtient alors la variation de quantité de mouvement totale projetée sur l'axe (Oz) pour le système :

$$dp_z = (\vec{p}_1(t + dt) - \vec{p}_1(t)) \cdot \vec{e}_z \times dN \quad (2.10)$$

On obtient donc :

$$dp_z = -(N/V) dSm v_z^2 dt \quad (2.11)$$

Le résultat de l'Eq. 2.11 est valable uniquement pour les particules de vitesse v_z . Pour obtenir la variation de quantité de mouvement moyenne du système, on fait la moyenne statistique de cette expression :

$$\langle dp_z \rangle = -(N/V) dSm \langle v_z^2 \rangle dt \quad (2.12)$$

Par le théorème fondamental de la dynamique appliqué au système dans le référentiel galiléen du laboratoire, la variation de quantité de mouvement du système pendant dt peut être relié aux forces s'exerçant sur le système (ici uniquement dûe à l'équation Eq. 2.6) :

$$\langle dp_z \rangle = dF' dt \quad (2.13)$$

► Etablissement de la loi des gaz parfaits

Soit en utilisant les différentes formules :

$$(N/V) dSm \langle v_z^2 \rangle = P \cdot dS \quad (2.14)$$

et finalement, en utilisant que :

$$\langle v_z^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \quad (2.15)$$

$$PV = Nk_B T \quad (2.16)$$

Après ces longs calculs un peu fastidieux, il faut absolument commenter cette expression. On peut :

- ▷ Rappeler les hypothèses et le cheminement réalisé pour trouver le résultat
 - ▷ Insister sur le fait que cette équation est universelle dans le sens où elle ne dépend pas du gaz considéré.
- On peut donc se demander s'il n'y a qu'un seul gaz parfait ?

2.2 Propriétés des gaz parfaits

► Gaz parfait monoatomique

On peut montrer que l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique vaut :

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 \quad (2.17)$$

Soit :

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^N \langle v_i^2 \rangle = \frac{3Nmk_B T}{2} = \frac{3}{2} nRT \quad (2.18)$$

On obtient alors la première loi de Joule (U ne dépend que de la température et pas du volume) et on peut dire que l'on obtiendrait la deuxième loi de Joule de façon complètement similaire (peut-être sur slide pour gagner du temps) On obtient alors immédiatement la capacité thermique à volume constant :

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = 3/2nR \quad (2.19)$$

Faire l'application numérique avec un gaz noble par exemple le Neon ($C_v(exp) = 20.8 J.K.mol^{-1}$)

► Gaz parfaits non monoatomique (sur Slide, c'est important mais pas central)

Montrer que pour un gaz biatomique la formule 2.18 ne marche plus mais que les lois de Joule sont toujours vérifiées. On peut ici évoquer ou non le théorème de l'équipartition de l'énergie selon son souhait de se créer des soucis ou non. L'idée de cette sous partie est de mettre l'accent sur le fait que l'équation des gaz parfaits ne contient pas toute l'information sur le gaz. On met en évidence par exemple que la capacité thermique à volume constant dépend de la nature du gaz mettant en évidence l'existence de *plusieurs gaz parfaits*.

Les gaz vérifient-ils la loi de Joule en pratique ?

2.3 Limites du modèle du gaz parfait : l'exemple de la détente de JGL

On considère le système $\{gaz + enceinte\}$ (**Attention à bien définir le système ainsi, ce que je n'ai pas fait pendant ma présentation, sinon le raisonnement qui suit est faux.**) représenté sur la figure 3. Le gaz est composé de N particules initialement à la température T . Les parois sont supposées athermanes et immobiles. A l'instant t , on enlève la paroi centrale et on laisse le gaz se détendre dans toute l'enceinte. On cherche quelle est la température finale.

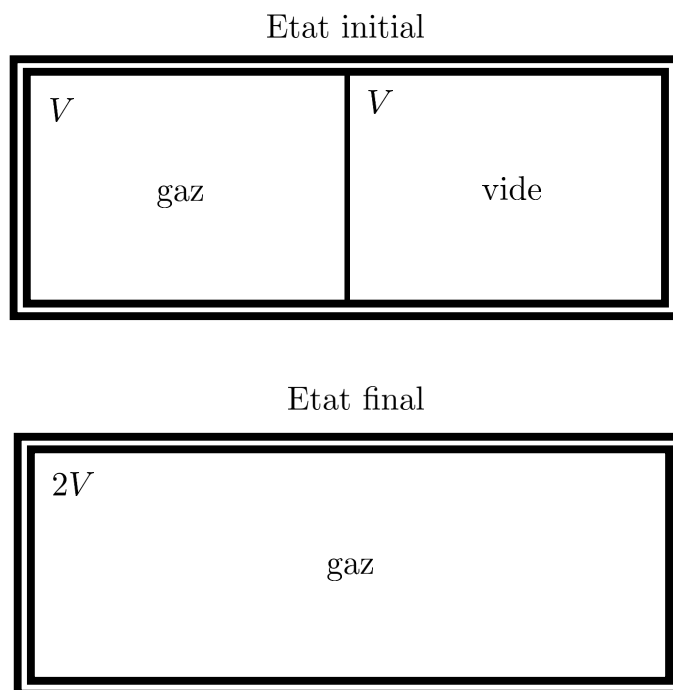


Fig. 2 – Détente de Joule-Gay-Lussac

On applique le premier principe de la thermodynamique au système :

$$\Delta U = W + Q = 0 = C_v \Delta T \quad (2.20)$$

On montre donc théoriquement qu'en l'absence de travail de pression et d'échange de chaleur la température finale doit être la même que la température initiale si on suppose le gaz parfait (*i.e* respectant la première loi de Joule).

Or expérimentalement, pour une mole de CO_2 à $20^\circ C$ à pression atmosphérique, on mesure une diminution de la température de $0.3^\circ C$. On conclut donc que la première loi de Joule n'est plus valable, ce qui veut dire que l'énergie interne ne dépend pas que des énergies cinétique et que l'hypothèse fondamentale pour la LGP est mise en défaut. Ce qui amène naturellement à discuter des gaz dit *réels*.

3 Gaz réels

3.1 Un modèle qui prend en compte les interactions

Les particules composants les molécules de gaz sont des atomes eux mêmes composés d'électrons de protons etc...Il apparaît naturel que les particules peuvent interagir entre elles par interaction électromagnétique. On peut donc se demander si le gaz parfait existe ? On donne alors **une nouvelle définition** du gaz parfait : c'est un gaz pour lequel le terme d'interaction dans l'énergie interne est négligeable devant le terme d'énergie cinétique.

On donne une nouvelle expression de l'énergie interne :

$$U = E_c + E_p \quad (3.1)$$

et on se propose d'évaluer E_p . **Pour gagner du temps, cette sous-partie mérite probablement d'être sur slide.** . Un modèle de potentiel d'interaction classique est celui de Lienard-Jones (Voir Fig. ??). On commente sur la courbe la partie répulsive, attractive en donnant les ordres de grandeurs utiles : rayon minimisant l'énergie $r_0 \sim 0.5nm$ et énergie potentielle d'interaction à cette distance $E_{p0} \sim 10^{-2}eV$.

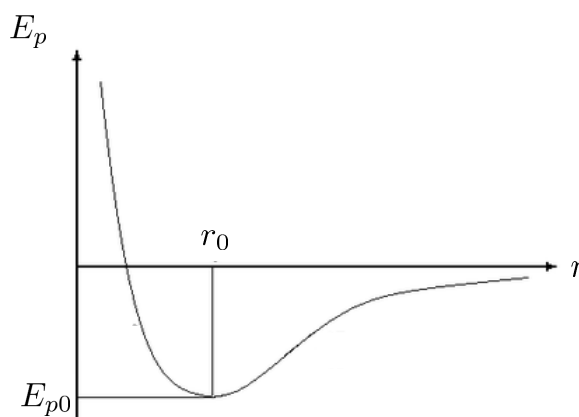


Fig. 3 – Potentiel de Lienard Jones

Pour comparer les termes cinétiques et potentielles on suppose que :

$$E_{cin} \sim nRT \quad (3.2)$$

$$E_p \sim N \times \left[\frac{N}{V} \times 4/3\pi r_0^3 E_{p0} \right] \quad (3.3)$$

Dans cette dernière expression on remarque que le terme entre crochet est simplement l'énergie potentielle d'une particule. Cette énergie d'interaction étant le produit du nombre de particule dans une sphère de rayon r_0 par l'énergie potentielle d'interaction à cette distance. En faisant le rapport on montre facilement que $\frac{E_{cin}}{E_{pot}} \propto T/N$ avec N le nombre de particule du gaz. Deux commentaires peuvent alors être apportés :

- ▷ Une A.N dans les CNTP donne un rapport d'environ 300
- ▷ Le rapport dépend de T/N . Et on voit que l'hypothèse du gaz parfait devient moins bonne à basse température (pression fixée) et haute pression (à température et volume fixés, augmenter N revient à augmenter P).

L'idée de cette sous-partie était une nouvelle fois de mettre en avant le fait que c'est la **description microscopique** des interactions qui permet de dire qu'un gaz est parfait ou réel et cela va avoir une conséquence macroscopique.

3.2 Une nouvelle équation d'état

Une équation d'état très classique (préciser que ce n'est évidemment pas la seule. On peut également tendre le bâton pour se faire battre en évoquant le développement du Viriel ici.) pour prendre en compte les interactions est l'équation d'état de Van Der Waals :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (3.4)$$

Cette équation peut s'établir en prenant en compte un modèle de sphère dure pour l'interaction répulsive. La forme de l'interaction attractive n'importe pas particulièrement mais influera sur la valeur du paramètre a . On s'applique à commenter cette relation en donnant les significations physiques suivante :

- ▷ Le terme b traduit l'interaction répulsive. Le gaz n'étant pas infiniment compressible, il existe un volume non accessible au gaz. Ce volume nb est appelé covolume
- ▷ Le terme $\frac{an^2}{V^2}$ provient quant à lui de la partie attractive de l'interaction entre les particules. Le signe positif traduit le fait qu'à n constant, la pression d'un gaz réel est plus faible que le gaz parfait occupant un volume identique à la même température.

3.3 Applications de l'équation de Van Der Waals

Au vu du timing cette partie va probablement servir d'ouverture et de base pour les questions. Elle ne sera pas très détaillée dans ce CR mais des pistes de lecture seront donnés dans les conseils bibliographiques.

- ▷ On peut tout d'abord qualitativement préciser que l'idée d'avoir une équation d'état d'un gaz réel permet de décrire plus fidèlement les relations existants entre les paramètres d'état. Il serait à cet effet intéressant de reprendre la détente de JGL avec un gaz réel.
- ▷ Le tracé des isothermes avec l'équation de vdW dans le diagramme de Clapeyron est un bon départ pour interpréter la transition de phase gaz-liquide.

4 Conclusion

En conclusion, nous nous sommes efforcés au cours de cette leçon de montrer un lien entre la description microscopique et macroscopique pour les système gazeux. C'est ce lien qui permet de comprendre plus fondamentalement à un niveau L2 ce que peut représenter une variable d'état telle que la température ou la pression. C'est également en revenant à une description microscopique que l'on a pu mettre en évidence le caractère *parfait* ou *réel* d'un gaz.

5 Questions

Il s'avère que le correcteur de cette leçon n'avait pas compris qu'il devait poser des questions. Du coup il n'en avait pas. On comprendra ainsi l'introduction imagée, en l'interprétant évidemment avec bon humour en cette année pandémique. Quelques questions ont été judicieusement posées par les correcteurs étudiants :

- ▷ Il serait habile si l'on ne fait pas de rappels historique détaillés d'essayer de disséminer quelques dates. Il a été également fait mention de l'inscription sur la tombe de Boltzmann. Une anecdote morbide est associée. Le lecteur averti s'en informera par lui même.

- ▷ Mise en évidence de la non pertinence de mon approche du modèle de pression cinétique tiré du Dui ainsi que mon erreur concernant la définition du système dans la détente de JGL. J'espère avoir corrigé de mon mieux dans le document pour répondre à ces commentaires.
- ▷ Peut-on trouver une autre mise en évidence du caractère non parfait des gaz. On peut ici parler des isothermes des gaz dans le diagramme d'Amagat. J'ai fait le choix de ne pas l'aborder dans cette leçon car je pense qu'elle convient mieux à une approche de type historique avec Loi de Boyle Mariott etc...
- ▷ Je dois en oublier....

6 Conseils bibliographiques

- ▷ Pour la théorie cinétique des gaz. L'approche développée dans ce compte rendu est encore personnelle avec mon obstination à faire la moyenne par MB. Je ne peux pas donc conseiller explicitement d'ouvrage sur la question. Une approche sur système ouvert est faite dans le **Dui de physique statistique**, à prendre avec précaution du coup. Sinon, une approche plus classique et peut être plus simple se trouve dans le **BFR de thermo**.
- ▷ Pour les propriétés des gaz parfaits on peut se reporter au **BFR de thermo**
- ▷ Pour la détente de JGL, j'ai également utilisé le **BFR de thermo**
- ▷ Pour les gaz réels, le **Dui de thermo** et le **Dui de physique statistique** restent pour moi des ouvrages de référence.