

LP11 – Gaz réels, gaz parfait

Nabil LAMRANI

2019-2020

Bibliographie

- [1] J.-J. ROUSSEAU, «Physique et simulations numériques,» 18 mars 2018. [En ligne]. Available: <http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/thermo/mariotte.html>. [Accès le 27 mai 2020].
- [2] P. Patrick, «Thermodynamique Classique,» 2008. [En ligne]. Available: https://users.lal.in2p3.fr/puzo/thermo/cours_thermo.pdf. [Accès le 30 05 2020].
- [3] J.-P. Pérez, Thermodynamique - Fondement et applications - 3ème édition, Paris: Dunod, 2001.
- [4] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, Physique statistique, Paris: Hermann, 2001.
- [5] J.-j. ROUSSEAU, «Physique et simulations numériques,» 18 mars 2008. [En ligne]. Available: <http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/thermo/distrivitesse.html>. [Accès le 2 juin 2020].
- [6] C. Ngô et H. Ngô, Physique statistique - Introduction - 3ème édition, Paris: Dunod, 2007.

Table des matières

Bibliographie	1
Rapport Jury :	2
Prérequis :	3
Préambule :	3
Introduction	4
I – Descriptions des gaz réels. [2] [3]	5
I – 1 – Isothermes des fluides réels.....	5
I – 1– a – Représentation de Clapeyron.....	5
I – 1– b – Représentation d’Amagat	6
I – 1– c – Diagramme de compressibilité	7
I – 2 – Equations d’état.	9
I – 2– a – Le modèle de Van der Waals	9
I – 2– b – Exploitation de l’équation d’état de Van der Waals	12
I – 2 – c – autres équations d’états	15
I – 3 – Détentes d’un gaz.....	17

I – 3 – a - Détentes de Joule - Gay Lussac	17
I – 3 – b - Détentes de Joule - Thomson.....	19
II – Modéliser les gaz réels par un gaz parfait.....	22
II – 1 – Validités des hypothèses [4].....	22
II – 1 – a – Validité de la description classique.....	22
II – 1 – b – Validité de la description d'un gaz réel comme un gaz parfait	23
II – 2 – Approche classique : théorie cinétique des gaz. [3].....	25
II – 2 – a – Hypothèses de la théorie cinétique.....	25
II – 2 – b – Distribution de Maxwell-Boltzmann.....	26
II – 2 – c – Principaux résultats de la théorie cinétique.....	27
II – 3 – Approche quantique : distribution canonique et modèle du gaz parfait. [4] [5]	30
Conclusion.....	33
Retour des années précédentes ENS :	34
Annexe n°1 – Les forces de van der Waals	35
Annexe n°2 – Théorie cinétique des gaz : compléments.....	36

Rapport 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”
- **(2013, 2012)** – “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.¹”
- **(2010)** – “Le théorème d'équipartition de l'énergie est un théorème limite dont il faut bien connaître les conditions de validité (voir aussi LP50). Le calcul de la pression cinétique nécessite de choisir une distribution des vitesses, qui peut être simple mais qui doit être cohérente.”
- **(2008)** – “Les notions de moyennes, de valeurs quadratiques moyennes ainsi que l'exploitation des hypothèses formulées pour l'étude du gaz parfait sur l'évaluation de ces grandeurs sont très souvent mal introduites, voire mal comprises.”
- **(2005)** – “Les notions de température cinétique et de température thermodynamique doivent être clairement dégagées.”
- **(2004)** – “Le candidat doit maîtriser les ordres de grandeur des valeurs des grandeurs introduites : densité particulaire ; nombre de collisions par unité de temps, de surface ; vitesse quadratique moyenne

¹ La leçon en 2012 s'intitulait : *Modèle du gaz parfait*.

; longueur d'onde de de Broglie associée à une entité... et savoir les utiliser de manière pertinente au cours de l'exposé. La notion de gaz parfait polyatomique doit être abordée."

- (2002) – "Cette leçon nécessite d'avoir bien réfléchi à la logique de la démarche adoptée. On ne doit pas se limiter au seul cas du gaz monoatomique. L'interprétation cinétique de la notion de température est souvent confuse, en particulier dans le cas des gaz parfaits polyatomiques. Les conditions d'utilisation ou d'application du théorème de l'équipartition de l'énergie et la définition légale de la température doivent être connues.²"
- (2001) – "Dans cette leçon, on doit aussi étendre l'étude aux gaz parfaits polyatomiques. La notion de libre parcours moyen doit être mieux soulignée et il convient de donner les ordres de grandeurs des quantités utilisées."
- (2000) – "Dans cette leçon, il faut évidemment distinguer les caractéristiques générales d'un gaz parfait de celles d'un gaz parfait monoatomique. La loi de distribution des vitesses de Maxwell doit être citée et commentée. Enfin, dans le calcul de la pression, est-il vraiment nécessaire de séparer les deux phases d'adsorption et de désorption."
- (1999) – "Les limites du modèle sont souvent mal comprises (notion de libre parcours moyen par exemple). Le lien entre le modèle du gaz parfait et les gaz réels doit être détaillé."
- (1998) – "Il est suggéré aux candidats de faire ressortir le fait que la pression est une grandeur macroscopique nécessitant pour être définie que l'on procède à une moyenne sur un grand nombre de chocs élémentaires. Beaucoup de candidats définissent le gaz parfait comme un modèle où "... aucune interaction ne s'exerce entre les molécules...", alors que le rôle des collisions y est essentiel. La notion de libre parcours moyen doit être introduite [NB : ce n'est pas une limitation du modèle]. L'exposé des limitations se résume trop souvent à l'énoncé de l'équation d'état de Van der Waals, alors que les effets quantiques ne sont que rarement mentionnés, de même que les rôles respectifs des interactions répulsives et attractives selon la valeur de la température."
- (1997) – "Avant de se lancer dans le calcul de la pression cinétique, il est nécessaire de discuter qualitativement les phénomènes à l'échelle microscopique."

Prérequis :

- Mécanique classique
- Thermodynamique classique : principes, fonctions thermodynamique et coefficient calorimétriques.
- Physique statistique : ensemble canonique.
- Mécanique quantique : particule confinée dans une boîte cubique.

Préambule :

- Compte tenu du format particulier de l'organisation de l'épreuve orale 2019-2020, l'intégralité des notions visés par le présent compte rendu ne sera pas traitée durant les 30 min prévues.
- Rédigé initialement pour un format de 50 min puis de 40 min, et, pour cette session seulement de 30 min, de nombreux aspects ne peuvent être discutés de façon approfondie. Chacun saura trouver selon ses goûts tel ou tel point à traiter.
- Bonne lecture !

² Jusqu'en 2003, le titre de la leçon était le suivant : *Modèle du gaz parfait. Interprétations cinétiques de la pression et de la température. Limitations du modèle.*

Introduction

Dès le XVII^e siècle, c'est séparément, mais pour atteindre les mêmes conclusions, que les physiciens Boyle (en 1662) et Mariotte (en 1676) s'intéressent aux propriétés des gaz à basse pression.

Dans leurs expériences reprisent de façon moderne à travers cette [animation](#) [1] on constate pour de l'air à 20°C ou 0°C une constance du produit du produit pression par volume de ce mélange de gaz à température constante de même que pour du butane mais seulement à faible pression : c'est la loi de Boyle Mariotte.

Complétées par Charles en 1780 (à pression constante, le volume d'un gaz est proportionnel à la température) et par Gay-Lussac en 1802 (à volume constant, la pression d'un gaz est proportionnelle à sa température) puis, en 1811, par la loi d'Avogadro qui montrera l'universalité des précédentes: **la relation entre la pression, le volume et la température est indépendante de la nature du gaz considéré.**

Le modèle dit du gaz parfait (GP) pour décrire les gaz réels émerge ainsi sur la base de ces lois phénoménologiques et les considérations empiriques de cette époque et rend compte **d'un comportement universel des gaz réels dilués**. On définit alors un gaz parfait comme un gaz qui vérifie l'équation d'état : $PV = nRT$, dans laquelle P est la pression du gaz, T sa température absolue, n sa quantité de matière et R la constante des GP.

Des écarts entre ce modèle et les différentes représentations usuelles des fluides en thermodynamique (diagramme d'Amagat, d'Andrews, diagramme des frigoristes ...) sont cependant vite constatés et des tentatives semi empirique voire plus théorique émergent pour corriger ces écarts en tenant compte de modélisations plus ou moins sophistiqué de l'interaction entre les entités du gaz. En particulier nous avons déjà rencontré en chimie lors de l'analyse des interactions intermoléculaires ou encore dans les chapitres introductifs de la thermodynamique le modèle de Van der Waals conduisant à l'équation d'état :

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

Nous allons dans une première partie de cet exposé revenir sur les origines de cette modélisation pour introduire une approche plus générale pour construire l'équation d'état d'un gaz réel. Nous montrerons alors comment confrontées ces modèles à l'expérimentation pour tester leurs limites et domaine de validité.

Dans une seconde partie de l'exposé, nous dégagerons les hypothèses sous-jacentes à une modélisation plus fondamentale d'un gaz par un gaz parfait pour comprendre ses origines microscopiques grâce aux notions de physique statistique et de mécanique quantique que nous avons traité pour le moment.

I – Descriptions des gaz réels. [2] [3]

Nous nous intéressons dans cette première partie à la description d'un gaz réel et aux approches empirique, semi empirique et théorique permettant de les caractériser afin de mieux dégager dans la seconde partie pourquoi le modèle du gaz parfait rend compte en grande partie de leur comportement.

I – 1 – Isothermes des fluides réels

I – 1– a – Représentation de Clapeyron

Parmi les diagrammes expérimentaux, la représentation de Clapeyron permet de distinguer plusieurs comportements d'un gaz réel selon la valeur de sa température T (figure n°1) :

1. Si la température est supérieure à une température critique T_c , la pression du gaz croît sans singularité. La courbe s'écarte toutefois de la loi de Boyle-Mariotte sauf aux grandes valeurs de V ou l'on retrouve le comportement d'un gaz parfait.
2. Si la température est inférieure à T_c , on observe le phénomène de liquéfaction : en dessous d'une valeur V_g du volume, le gaz se liquéfie. La proportion de liquide augmente à mesure que le volume se rapproche d'une valeur V_l , en dessous de laquelle il n'y a plus que du liquide. La pression demeure constante de V_g à V_l sur le palier de liquéfaction.
3. La température critique T_c constitue un cas limite. Cette isotherme présente sur le diagramme de Clapeyron un point d'inflexion à tangente horizontale : le point critique. Les coordonnées (V_c, p_c) de ce point sont le volume et la pression critiques

Quand on fait varier la température, les extrémités du palier de liquéfaction décrivent la courbe de saturation qui délimite le domaine de coexistence, les points à l'intérieur de cette courbe représentant les états où coexistent le liquide et le gaz. Toute la partie extérieure à cette courbe est occupée par un état dit fluide. A titre d'exemple, la figure n°2 représente les isothermes de l'hexafluorure de soufre SF_6

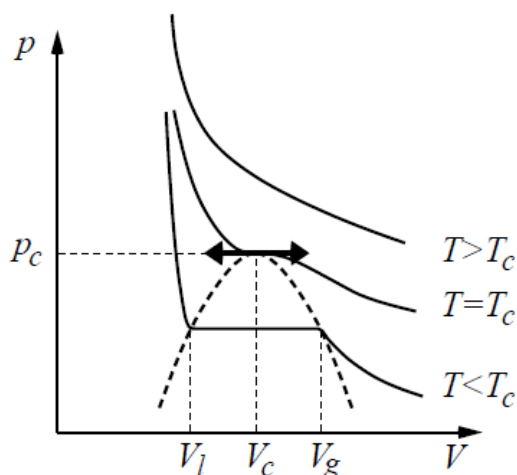


Figure 1 - Réseau d'isothermes du diagramme de Clapeyron pour un fluide réel. En pointillée, la courbe de saturation

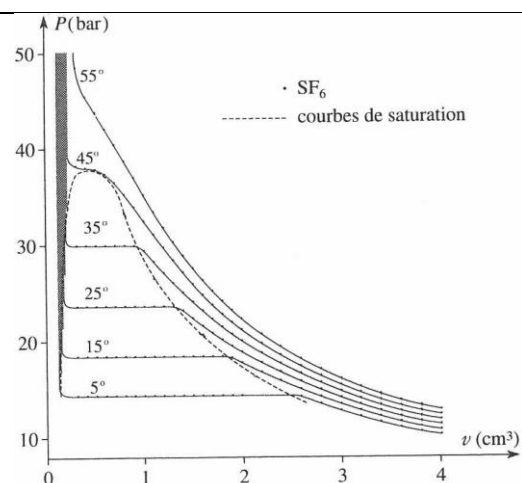


Figure 2 - Isothermes expérimentales de l'hexafluorure de soufre SF_6 pour lequel la température critique vaut $T_c = 40,5^\circ\text{C}$ et la pression critique $p_c \approx 37\text{ bars}$

La valeur de T_c dépend du gaz considéré. Par exemple, on a $T_c = 152^\circ\text{C}$ pour le butane. Il est donc possible de liquéfier du butane à température ambiante en le comprimant : le butane en bouteille est liquide. Par contre, $T_c = -147^\circ\text{C}$ pour l'azote. Les bouteilles d'azote comprimé contiennent donc du gaz.

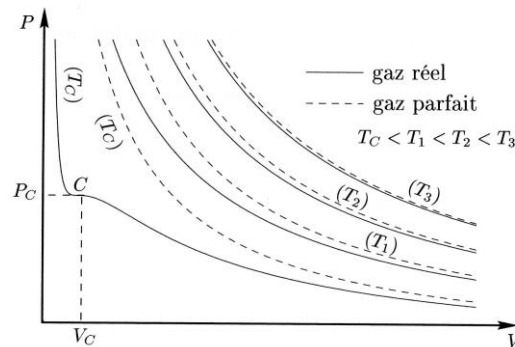


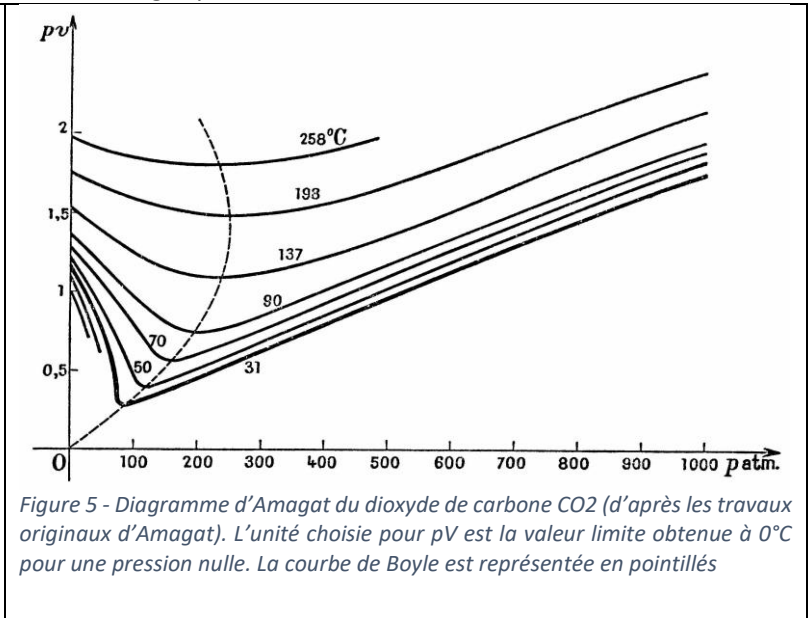
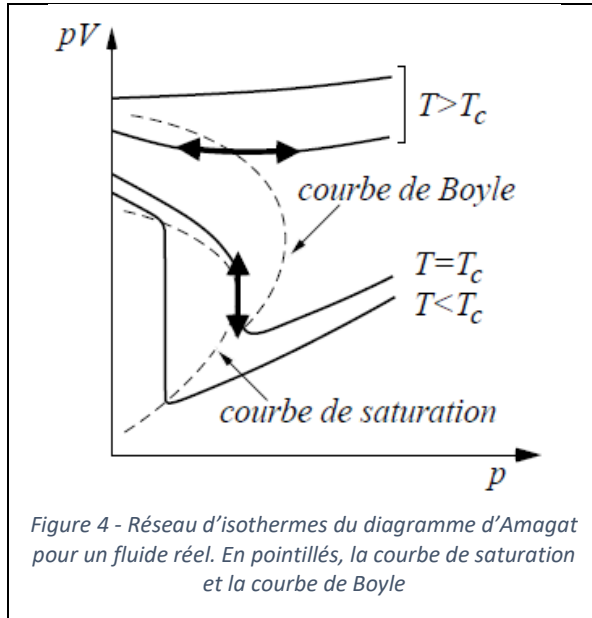
Figure 3 - Isothermes typiques d'un gaz parfait

La courbe obtenue lors de la compression isotherme d'un gaz réel (par exemple figure n°3) s'écarte du modèle du gaz parfait. La pression du gaz réel est toujours inférieure à celle du gaz parfait et l'écart avec le modèle du gaz parfait augmente avec la pression. Pour les grandes dilutions, l'écart devient négligeable et le modèle du gaz parfait représente bien la réalité expérimentale. A titre d'exemple, le diazote N_2 présente un écart entre pV et nRT voisin de 0.5% pour $p \approx 1 \text{ atm}$, et de 100% pour $p \approx 1000 \text{ atm}$.

I – 1– b – Représentation d'Amagat

La représentation d'Amagat met particulièrement bien en évidence les écarts à la loi des gaz parfaits pour lesquels les isothermes doivent être des droites horizontales (figure n°2). Quand la pression tend vers zéro, le gaz tend vers l'état parfait et l'ordonnée pV à l'origine est proportionnelle à la température absolue T du fluide. On peut distinguer plusieurs zones par leur température :

- à très haute température, pV est une fonction monotone croissante de p : le fluide est moins compressible qu'un gaz parfait ;
- à des températures plus basses, pV est une fonction de p qui présente un minimum. Au voisinage de ce minimum, pV varie peu et le fluide se comporte comme un gaz parfait. Cette valeur minimale de pV (à T constant) est inférieure à nRT . Le lieu des minima de pV est une courbe d'allure parabolique, appelée courbe de Boyle (figure n°2) ;
- à la température critique T_c , et uniquement à cette température, l'isotherme présente un point d'inflexion à tangente verticale ;
- aux températures inférieures à T_c , les isothermes comprennent un palier de liquéfaction vertical. L'ensemble des extrémités de ces paliers forme la courbe de saturation.



La figure n°5 représente le diagramme d'Amagat du CO₂ d'après ses travaux originaux.

On retient à ce stade que de manière générale, **le comportement d'un gaz s'écarte d'autant plus de celui d'un gaz parfait que sa température diminue et que sa pression augmente.**

Ces variations du comportement des gaz par rapport au modèle des gaz parfaits se traduisent par des variations des capacités calorifiques et du coefficient γ des gaz par rapport à leur valeur calculée dans le cadre de ce modèle. La tableau n°1 donne des exemples d'écarts mesurés :

	T = 92 K	T = 292 K
Diazote N ₂	1,419 (+ 1,4%)	1,398 (- 0,14 %)
Dioxygène O ₂	1,404 (+ 0,3 %)	1,398 (- 0,14 %)

Tableau 1 - Valeur du coefficient γ des gaz et écart par rapport à sa valeur théorique calculée dans le modèle du gaz parfait (1,4 dans cette gamme de température) pour quelques gaz

I – 1– c – Diagramme de compressibilité

Pour un gaz, on appelle facteur de compressibilité le nombre Z sans dimension défini par :

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT}$$

où $V_m = V/n$ représente le volume molaire. On a évidemment $Z = 1$ pour un gaz parfait.

On peut définir pour tout fluide la pression réduite p_r , le volume réduit V_r et la température réduite T_r respectivement par :

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad V_r = \frac{V}{V_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

Deux fluides ayant les mêmes coordonnées réduites (p_r , V_r , T_r) sont dits dans des états correspondants.

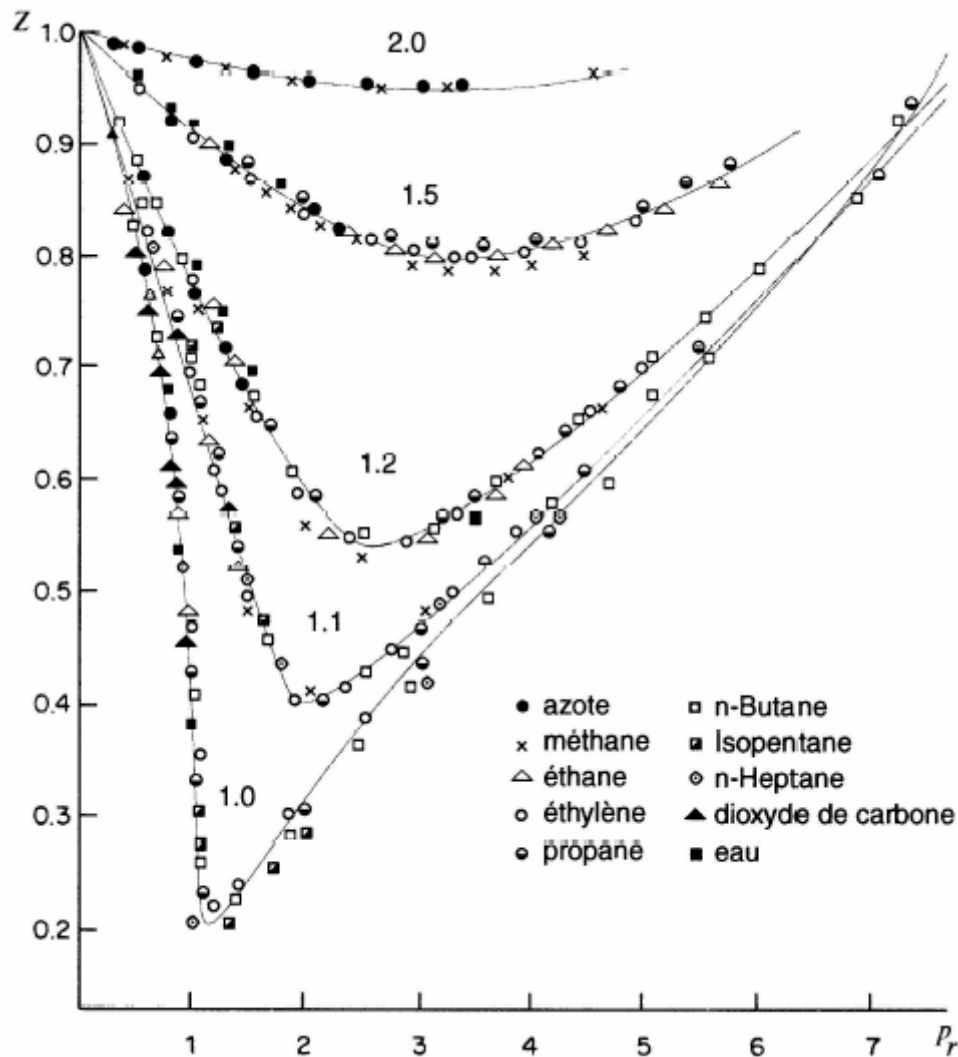


Figure 6 - Facteur de compressibilité réduite Z_r de divers fluides en fonction de la pression réduite p_r pour plusieurs valeurs de la température réduite

Expérimentalement, on a observé que pour de nombreux gaz, le facteur de compressibilité réduite $Z_r(p_r, T_r)$ est indépendant de la nature du gaz (voir le diagramme de compressibilité sur la figure n°6). C'est ce que l'on appelle le principe des états correspondants. Le diagramme de compressibilité est utile pour calculer rapidement les propriétés approchées des gaz réels. Par exemple, on peut l'utiliser pour calculer le volume massique v du dioxyde de carbone CO_2 à $T = 37^\circ\text{C}$ sous 55 atm. Pour ce gaz, on a $p_c = 72,9$ atm et $T_c = 304,2$ K. On en déduit $T_r = 1,02$ et $p_r = 0,755$.

Le diagramme de compressibilité donne $Z \approx 0,7$ d'où l'on tire :

$$v = \frac{V}{m} = \frac{ZRT}{pM} = \frac{0,7 \times 8,31 \times 310}{55 \cdot 10^5 \times 44 \cdot 10^{-3}} = 7,45 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$$

d'où une correction de 30% par rapport au modèle du gaz parfait avec lequel on aurait eu $v =$

$\frac{RT}{pM} = 10,64 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$. Une bonne utilisation des courbes de la figure n°3 conduit à des erreurs pouvant être inférieures à 5%.

I – 2 – Equations d'état.

Nous avons vu à l'occasion de l'introduction des coefficients calorimétriques que l'accès expérimentales aux fonctions d'état U ou S passait par la détermination du premier coefficient de Clapeyron ℓ et de la détermination de la dépendance de la capacité calorifique à volume constant C_V avec le volume à condition de posséder une équation d'état de la forme $p = f(V, T)$. Disposer de ce type d'équation permet donc de caractériser intégralement le comportement d'un gaz moyennant la connaissance de C_V .

Nous allons dans les paragraphes suivants montrer deux approches qui ont permis historiquement de déterminer ce type de fonction d'état.

I – 2 – a – Le modèle de Van der Waals

Dans le modèle du gaz parfait, les molécules n'exercent aucune force les unes sur les autres. Pour expliquer les propriétés des fluides réels, il faut prendre en compte ces forces intermoléculaires. La loi régissant ces forces n'est évidemment pas la loi de Coulomb puisque la charge électrique totale d'une molécule est nulle.

On regroupe sous le terme de forces de van der Waals les forces intermoléculaires attractives qui s'exercent sur les molécules d'un gaz. Ces forces sont de trois types différents (forces de Debye, Keesom et London) et correspondent toutes à des interactions électrostatiques entre dipôles différentes (effet d'orientation, effet d'induction et effet de dispersion) ; ces dipôles pouvant être permanents ou induits.

L'effet global de ces trois forces (dont la dépendance avec la distance intermoléculaire est identique) est la force de van der Waals dont on peut dire qu'elle dérive d'un potentiel en $-1/r^6$. L'énergie de van der Waals est simplement la somme des énergies de Keesom, Debye et London. Le tableau n°2 donne quelques valeurs numériques typiques d'énergies d'interaction. On y observe, et ceci peut être généralisé, que l'effet de la force de Debye est toujours négligeable et que l'effet de la force de London est prépondérant dans le cas des molécules apolaires ou faiblement polaires.

	E_K	E_D	E_L	E_{vdw}
Ar	0	0	0,486	0,486
CO	≈ 0	≈ 0	0,5	0,5
HCl	0,189	0,057	0,962	1,208
NH ₃	0,761	0,089	0,842	1,691
H ₂ O	2,079	0,110	0,514	2,703

Tableau 2 - Energies de Keesom, Debye, London et van der Waals pour quelques molécules en J/mol (valeurs extraites de G. Dévoré, Cours de Chimie, Vuibert, Paris, 1984)

On montre qu'à courte distance, la force entre deux molécules est fortement répulsive : ceci est une conséquence du principe d'exclusion de Pauli qui dit que deux électrons ne peuvent pas occuper le même état quantique. Cela se traduit ici par l'impossibilité de superposer complètement les nuages électroniques de deux molécules.

L'attraction entre deux molécules apolaires situées à une distance r l'une de l'autre est bien représentée, en particulier pour les gaz rares, par un potentiel de Lennard-Jones qui donne pour l'énergie potentielle de deux molécules :

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

où ϵ et σ sont des paramètres dépendant de chaque gaz. Dans le terme répulsif en $1/r^{12}$ représentant l'effet de la répulsion à courte distance, le choix de l'exposant 12 n'a pas de justification théorique. Le terme attractif en $1/r^6$ représente la force de van der Waals.

La fonction $\varphi(r)$ est représentée sur la figure n°6 sur laquelle nous pouvons voir l'exemple de l'Argon (pour lequel $\epsilon_{Ar}/k_B = 120$ K et $\sigma_{Ar} = 0,34$ nm), du Néon (pour lequel $\epsilon_{Ne}/k_B = 36$ K et $\sigma_{Ne} = 0,27$ nm) et de l'Hélium (pour lequel $\epsilon_{He}/k_B = 6$ K et $\sigma_{He} = 0,26$ nm). Le minimum de chaque courbe est situé à $r = 2^{1/6}\sigma$

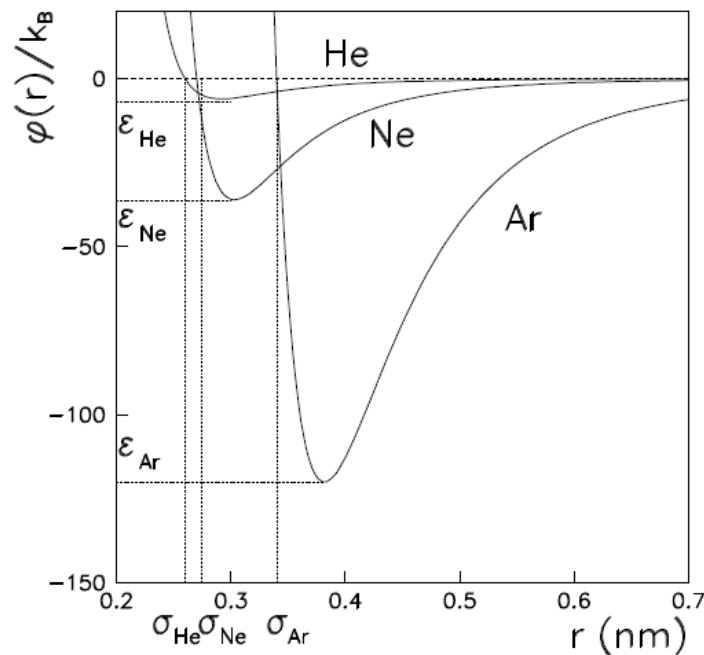


Figure 7 - Potentiel de Lennard-Jones représentant l'interaction entre deux molécules non polaires pour l'Argon, le Néon et l'Hélium.

Remarque : Les forces entre molécules polaires sont plus complexes à décrire car elles dépendent de l'orientation des moments des molécules. Néanmoins, l'allure générale de la figure n°6 est conservée : il y a répulsion à courte distance et attraction à longue distance.

On a vu que la description d'un gaz par la loi des gaz parfaits était d'autant meilleure que le gaz était dilué. On peut quantifier ceci en considérant une mole de gaz parfait dans les conditions normales de température et de pression. Elle occupe un volume de 22,4 L. La distance moyenne entre les molécules est alors de 3,3 nm (pour un liquide cette distance n'est que de 0,3 nm). Le minimum de l'énergie potentielle d'interaction étant situé entre 0,2 et 0,4 nm (figure n°6), l'interaction entre les molécules sera négligeable tant que la distance moyenne entre deux molécules sera grande devant 0,4 nm, c'est à dire tant que la pression ne sera pas trop élevée.

On peut essayer de corriger les limites du modèle des gaz parfaits en ajoutant à l'équation d'état deux termes correctifs dus à la dimension finie des molécules et à la pression moléculaire. La plus célèbre de ces corrections amène à l'équation de van der Waals décrite en introduction. Dans le cadre de ce modèle, les corrections par rapport à la loi des gaz parfaits sont :

- *Prise en compte de la dimension finie des molécules* : lorsque la pression devient très grande (ou de manière équivalente lorsque la température tend vers zéro), $pV = nRT$ fait tendre le volume vers zéro. On peut rendre compte de l'existence d'un volume incompressible minimal en remplaçant V par $V - nb$. La constante b , appelée *covolume molaire*, dépend du gaz et a la dimension d'un volume molaire. Elle traduit la partie inaccessible du volume réel V et les interactions répulsives à courte distance plus haut et en annexe.
- *Prise en compte de la pression moléculaire* : la pression globale p peut se décomposer en deux termes p_c et p_m correspondant respectivement à la pression cinétique $p_c = nRT/V$ sur laquelle nous reviendrons dans la seconde partie de la leçon et à un terme dû à la *pression moléculaire* p_m qui traduit les interactions entre molécules. La pression cinétique p_c reste donnée par la loi des gaz parfaits. La pression moléculaire p_m doit être proportionnelle au nombre de paires de molécules $N(N-1)/2 \approx N^2 = (n\mathcal{N}_A)^2$. Comme les interactions entre molécules sont attractives, la pression moléculaire doit être négative et diminuer la pression cinétique. On doit donc avoir $p_m \propto -n^2$.

En tenant compte à la fois des corrections de covolume et de pression moléculaire, van der Waals a proposé en 1873 l'équation d'état suivante relative à n moles :

$$\left(p + n^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \text{ soit } \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

où a et b sont des constantes caractéristiques du fluide et $V_m = V/n$ le volume molaire. Le *covolume molaire* b correspond au volume d'une mole de sphères dures de rayon R , soit $b = \mathcal{N}_A \times 4\pi R^3/3$.

La mesure de b permet donc d'extraire le rayon R des molécules du gaz dans un modèle de sphères dures. Le tableau n°3 donne les valeurs des coefficients a , b et D pour quelques gaz.

	a	b	D
Dihydrogène H_2	$2,48 \cdot 10^{-2}$	$2,66 \cdot 10^{-5}$	2,76
Hélium He	$3,44 \cdot 10^{-3}$	$2,37 \cdot 10^{-5}$	2,66
Diazote N_2	$1,30 \cdot 10^{-1}$	$3,91 \cdot 10^{-5}$	3,14
Dioxygène O_2	$1,38 \cdot 10^{-1}$	$3,18 \cdot 10^{-5}$	2,93

Tableau 3 - Constantes de van der Waals a (en $J \cdot m^3 \cdot mol^{-2}$) et b (en $m^3 \cdot mol^{-1}$) et diamètres σ des molécules (en $10^{-10} m$) pour quelques gaz

I – 2– b – Exploitation de l'équation d'état de Van der Waals

En réécrivant l'équation d'état du gaz de van der Waals sous la forme :

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2}$$

On remarque que :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb} \text{ et } \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0$$

Et puisque d'après la 1^{ère} relation de Clapeyron l'expression du coefficient thermoélectrique ℓ est :

$$\ell = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nRT}{V - nb} = p + \frac{n^2a}{V^2}$$

Soit puisque :

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

Nous obtenons :

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$$

ce qui montre que C_V ne dépend que de la température. On supposera dans la suite de ce paragraphe que C_V reste constant.

On déduit alors l'expression de l'énergie interne à l'aide de :

$$dU = C_V dT + (\ell - p) dV$$

qui s'écrit ici :

$$dU = C_V dT + \frac{n^2a}{V^2} dV \text{ soit encore } U_{\text{vdW}} = U_{\text{GP}} - \frac{n^2a}{V}$$

L'énergie interne d'un gaz de van der Waals comprend bien, en plus du terme d'énergie cinétique des molécules venant du gaz parfait, un terme correctif dû à l'énergie potentielle des forces d'attraction moléculaires, caractérisé par la constante a de l'équation d'état. A température constante, l'énergie décroît avec le volume. On peut interpréter ceci en notant que l'énergie interne est la somme de l'énergie cinétique d'agitation et de l'énergie potentielle d'interaction (dont on peut prendre l'origine à l'infini). Les forces d'interaction sont attractives donc l'énergie potentielle doit devenir de plus en plus négative lorsque la distance entre les molécules diminue.

On montre par ailleurs que l'expression de l'entropie est :

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V - nb} dV$$

De laquelle on montre que la variation d'entropie au cours d'une transformation entre deux états (1) et (2) prend la forme :

$$\Delta S = C_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb}\right)$$

Ainsi, l'entropie d'un gaz de van der Waals est la même que celle d'un gaz parfait à condition de considérer le volume $V - nb$ réellement occupé par le gaz.

Les figure n°8, n°9 (isothermes d'Andrews) et n°10 (diagramme d'Amagat) représente les isothermes de van der Waals calculées à partir de l'équation d'état pour diverses températures. On observe trois comportements différents selon la température sur les figure n°8 et n°9s:

- $T > T_c$: la pression et le volume sont reliés par une loi monotone qui est qualitativement en accord avec les courbes expérimentales décrites sur la figure n°1;
- $T = T_c$: cette valeur de température correspond à la seule isotherme pour laquelle il n'y ait qu'un unique point d'inflexion à tangente horizontale ;
- $T < T_c$: les isothermes présentent un minimum et un maximum : il existe donc une région où le modèle fournit trois valeurs possibles pour le volume à une pression p donnée. Ces passages par un maximum et minimum sont des retards aux transitions de phases (lieux des états entre FE et BC) correspondant à des états métastables et instables sur la spinodale (lieu des états entre les points EDC).

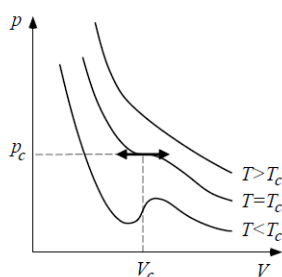


Figure 8 - Isothermes calculées à l'aide de l'équation de van der Waals

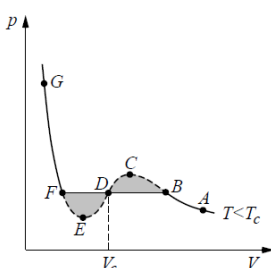


Figure 9 - Construction de Maxwell pour une isotherme calculée selon l'équation de van der Waals ($T < T_c$)

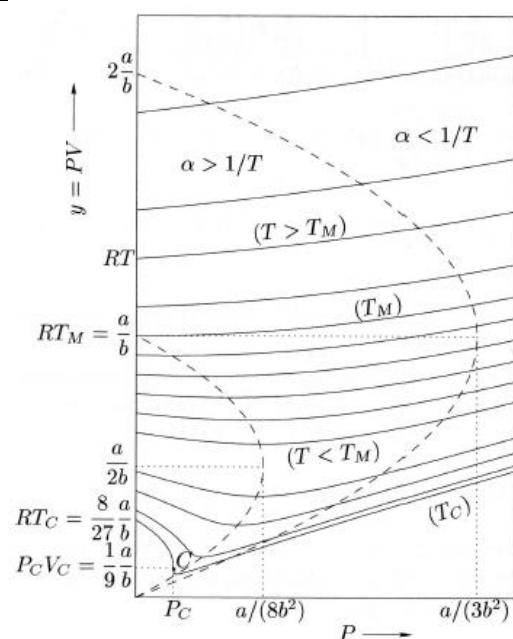


Figure 10 - Isothermes de van der Waals en coordonnées d'Amagat

Au point critique, l'isotherme subit une inflexion à tangente nulle, ce qui se traduit par :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ et } \left(\frac{\partial p}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

On déduit de l'équation d'état que :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \text{ et } \left(\frac{\partial p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4}$$

On déduit donc de que :

$$V_{m_c} = 3b \quad T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb} \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

Ce qui permet d'obtenir les coefficients a et b caractéristiques du fluide en fonction des coordonnées du point critique :

$$a = 3 p_c V_{m_c}^2 \quad \text{et} \quad b = \frac{V_{m_c}}{3}$$

Les valeurs de a et b indiquées dans le tableau n°3 ont en fait été obtenues de cette façon.

On peut remarquer que pour tous les gaz, le facteur de compressibilité Z_c évalué au point critique devrait être dans le cadre de ce modèle :

$$Z_c = p_c V_c / RT_c = \frac{3}{8} = 0,375$$

Expérimentalement, la tableau n°4 montre que Z_c est compris entre 0,2 et 0,3, ce qui donne une idée sur la pertinence du modèle de van der Waals pour décrire les fluides réels.

	He	H ₂	CO ₂	O ₂
Z_c	0,27	0,31	0,28	0,29

Tableau 4 - Valeurs expérimentales de Z_c pour certains gaz usuels

En introduisant les coordonnées réduites et en remplaçant a et b par leurs valeurs, on montre facilement que l'équation d'état peut se mettre sous la forme, dite *équation réduite* :

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right)\left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_r$$

Cette équation ne contient que des coefficients indépendants de la nature du fluide.

La figure n°11 présente les isothermes réduites d'un fluide de van der Waals.

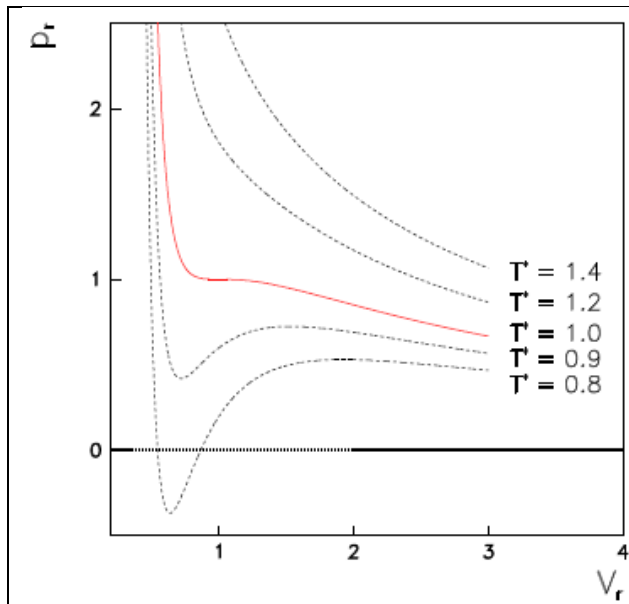


Figure 11 - Représentation sous forme réduite des isothermes de van der Waals dans le diagramme de Clapeyron

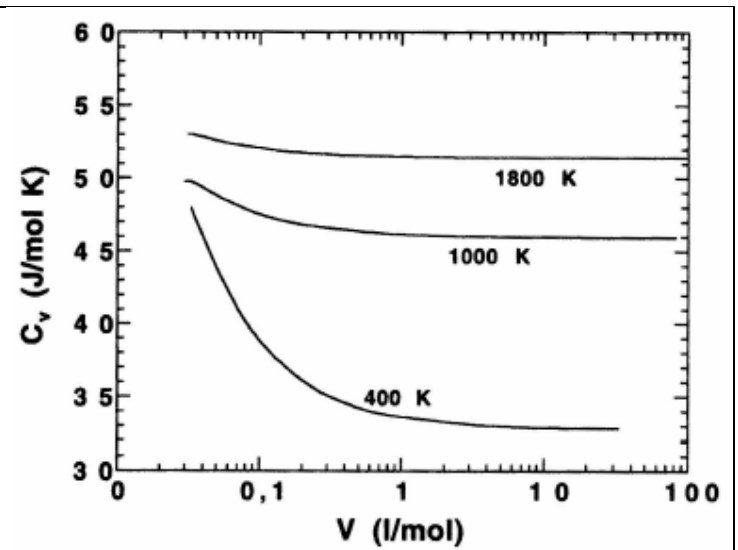


Figure 12 - Variations expérimentales de C_v pour le dioxyde de carbone CO_2

En résumé, par construction, le modèle de van der Waals est particulièrement bien adapté pour les pressions élevées. Néanmoins, sa simplicité ainsi que celle des calculs qui en découlent ne doivent pas faire oublier qu'il ne décrit pas complètement la réalité physique, et principalement les variations de C_v avec le volume observées expérimentalement (figure n°12) qui ne sont pas de pente nulle comme on l'a montré plus haut.

Transition : Toute la démarche que nous venons de tenir restant valable sur toutes équations d'état d'un fluide autre que l'équation de van der Waals. Découvrons comment il est possible d'en construire d'autres.

I – 2 – c – autres équations d'états

Le diagramme de compressibilité généralisé (figure n°6) montre que Z tend vers 1 quand p tend vers 0. On pourra donc écrire le facteur de compressibilité Z sous forme d'un développement en série au voisinage de $1/V_m$ ou de p . Les deux équations obtenues, appelées *équations du viriel*, sont :

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots$$

où les coefficients $B, C, \dots, B', C', \dots$ dépendent de la température et du fluide. Les coefficients B et B' sont les 1^{er}s coefficients *du viriel*, C et C' les 2^{ème} coefficients *du viriel*, ... Ces coefficients sont évidemment reliés entre eux. On a :

$$B' = \frac{B}{RT} \quad C' = \frac{C - B^2}{R^2 T^2} \quad D' = \frac{D + 2B^2 - 3BC}{R^2 T^2} \quad \dots$$

On a représenté sur la figure n°13 l'allure du coefficient $B(T)$ pour différents gaz. On observe qu'à l'exception de l'hélium, $B(T)$ est une fonction croissante de la température, ce qui confirme qu'aux basses pressions, le gaz réel est plus compressible qu'un gaz parfait.

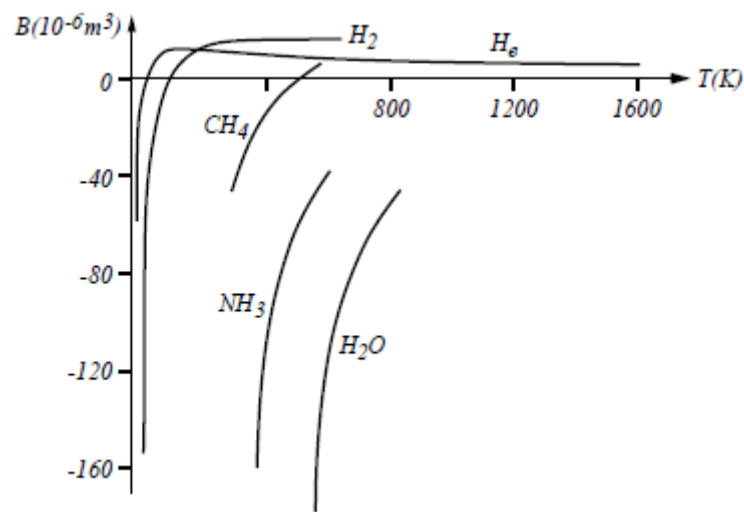


Figure 13 - Allure du 1er coefficient du viriel B en fonction de la température pour certains gaz-

Il est évident que sur le domaine des grands volumes ou des faibles pressions, ces équations doivent rejoindre la loi des gaz parfaits. Lorsque la concentration moléculaire augmente (c'est à dire quand pV_m augmente), on peut interpréter les différents termes de l'équation du viriel comme les contributions successives d'interactions à N corps : B et B' sont dus aux interactions à deux corps, C et C' aux interactions à trois corps, ...

Si on se limite à une faible gamme de température, on peut souvent se restreindre aux premiers termes du développement et écrire qu'aux alentours de la température T_0 , on a :

$$\frac{pV_m}{RT_0} = 1 + \frac{B}{V_m} = 1 + B'p$$

Cette forme est communément utilisée pour les gaz comme le butane, le propane, etc ...

Il existe une grande quantité d'équations autres que l'équation de van der Waals pour d'écrire le comportement des fluides réels. Ces équations peuvent être obtenues à partir de considérations microscopiques (comme le modèle de van der Waals) ou par des méthodes combinant modèles et expériences, mais elles ne seront pas étudiées ici.

Transition : maintenant établie le moyen de construire quelques équation d'état, il nous faut accéder aux différences entre le modèle des gaz parfaits et les modèles de fluides réels, en particulier parce que les fluides réels ne suivent pas (complètement) les deux lois de Joules. On peut donc en déduire certains paramètres des modèles de fluides réels.

I – 3 – Détentes d'un gaz

Montrons pour finir sur la description des gaz réels comment les détentes historiques de Joule Gay Lussac et Joule Thomson permettent d'établir si la description d'un gaz réel par un gaz parfait est raisonnable sur la base de considération facilement accessible par l'expérimentation.

I – 3 – a - Détentes de Joule - Gay Lussac

On considère le dispositif de la figure n°14 utilisé au 19^{ème} siècle par Joule, Gay-Lussac et Hirn pour étudier les propriétés des gaz réels. Le gaz à étudier est enfermé initialement dans un récipient de volume V_1 . Un robinet R peut le mettre en communication avec un autre volume V_2 dans lequel on a fait le vide. Toutes les parois sont rigides et calorifugées. L'expérience consiste à ouvrir le robinet et à mesurer la variation de température ΔT atteinte lors du retour à l'équilibre. On parle souvent de *détente dans le vide* pour décrire cette expérience.

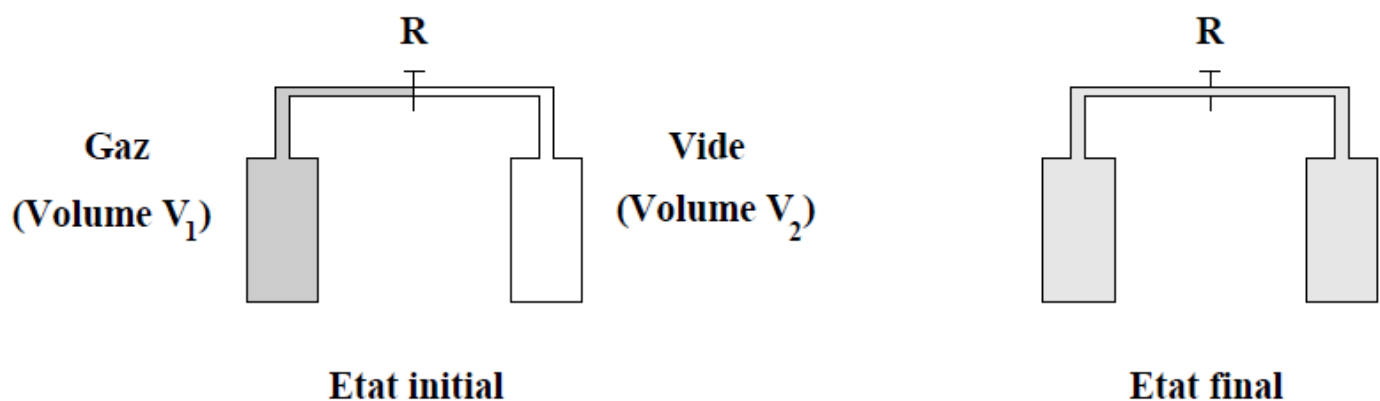


Figure 14 - Principe de l'expérience de Joule - Gay-Lussac

Dans cette détente, la plupart des gaz se refroidissent légèrement lorsqu'ils sont initialement à pression et températures ordinaires, sauf l'hydrogène et l'hélium qui se réchauffent. L'effet est toujours faible. Par exemple pour une mole de dioxyde de carbone CO_2 à 20°C à la pression atmosphérique, on trouve $\Delta T = -0,27^\circ\text{C}$ en doublant le volume.

Macroscopiquement, les bilans énergétiques et entropiques d'une telle transformation s'écrivent respectivement en considérant le système constitué des deux enceintes et de leurs parois :

$$\Delta U = W + Q = 0 \quad \text{et} \quad \Delta S = S_e + S_c = S_c > 0$$

car $W = Q = 0$ (parois indéformables et calorifugées). On montre que la variation d'entropie pour un gaz parfait prend la forme :

$$\Delta S = S_F - S_I = nR \ln \frac{V_F}{V_I}$$

car un gaz parfait dont l'énergie interne ne varie pas ne subit pas de variation de température (1^{ère} loi de Joule). On peut écrire :

$$dU = 0 = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Si l'effet de la détente est nul ($\Delta T=0$, on en déduit $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ qui exprime la 1^{ère} loi de Joule.

Réciproquement, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ entraîne $dT = 0$. Un effet nul dans la détente de Joule - Gay-Lussac est donc une condition nécessaire et suffisante pour qu'un gaz respecte la 1^{ère} loi de Joule.

La détente de Joule - Gay-Lussac est donc un bon test pour savoir si le modèle du gaz parfait est bien adapté à un fluide réel. Pour un gaz parfait, on a évidemment $\Delta T = 0$ (puisqu'il suit la 1^{ère} loi de Joule).

On peut exprimer la variation de température dT due à une détente de Joule à l'aide de :

$$dU = 0 = C_V dT + (\ell - p)dV \Rightarrow dT = -\frac{p}{C_V} \left[\frac{T}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - 1 \right] dV$$

Que l'on met sous la forme suivante en utilisant la définition du coefficient de dilatation isochore β :

$$dT = -\frac{p}{C_V} (\beta T - 1) dV$$

Cette relation est très générale et ne fait pas d'hypothèse sur le modèle utilisé pour décrire le comportement du gaz. On en déduit en particulier que :

- si $\beta > 1/T$, la détente produit un refroidissement. C'est généralement ce qui est observé
- si $\beta < 1/T$, la détente produit un échauffement. On n'observe ce cas qu'avec l'hydrogène et l'hélium

Dans le cas particulier d'un gaz de van der Waals, on a vu que l'énergie interne pouvait se mettre sous la forme :

$$U_{VdW} = U_{GP} - \frac{n^2 a}{V}$$

Or comme on va le voir plus loin, l'énergie interne du gaz parfait se mettra sous la forme (1^{ère} loi de Joule pour le GP);

$$U_{GP} = \frac{d}{2} nRT$$

où d représente le degré de liberté des entités du gaz (nous y reviendrons).

Ainsi

$$U_{vdw} = \frac{d}{2} nRT - \frac{n^2 a}{V}$$

On peut facilement en déduire que pour la détente de Joule - Gay-Lussac ($\Delta U = 0$), on a :

$$\Delta T = - \frac{2na}{Rd} \frac{V_2}{V_1(V_1 + V_2)} \quad (6.21)$$

La température diminue donc puisque $a > 0$.

Microscopiquement on peut facilement donner à cette détente une interprétation microscopique qualitative : après la détente, la distance moyenne entre molécules va augmenter. Or pour éloigner des molécules entre lesquelles s'exerce une force attractive, il faut dépenser de l'énergie. Comme l'énergie interne se conserve, cette énergie nécessaire à éloigner les molécules les unes des autres ne peut être prise qu'à leur énergie cinétique, proportionnelle à la température. D'où la baisse de température mesurée.

La détente de Joule - Gay-Lussac est utilisée pour accéder expérimentalement au facteur a de la théorie de van der Waals, sauf pour l'hydrogène et l'hélium pour lesquels cette théorie n'est pas adaptée.

I – 3 – b - Détentes de Joule - Thomson

On peut montrer en considérant le dispositif de la figure n°15 utilisé en 1852 par Joule et Thomson pour étudier les fluides réels que l'on peut réaliser une détente à enthalpie constante.

Dans ce dispositif, un réservoir de gaz comprimé débite dans un tube rigide calorifugé par l'intermédiaire d'un détendeur permettant de régler la pression d'entrée p_1 . On oblige le gaz à traverser un milieu poreux constitué de coton ou de verre fritté. Par effet de viscosité, la pression diminue pendant que le gaz se déplace vers le 2ème compartiment où règne la pression p_2 (qui peut être la pression atmosphérique si le gaz s'écoule vers l'extérieur). On laisse s'établir un régime d'écoulement permanent (pour avoir p_1 et p_2 bien définis) et on mesure la différence de température $\Delta T = T_2 - T_1$ entre l'entrée et la sortie. On suppose le débit assez faible pour négliger l'énergie cinétique du gaz.

L'expérience montre qu'en partant de quelques atmosphères à température ambiante pour des gaz tels que l'oxygène ou l'azote, on obtient un léger refroidissement, tandis qu'au contraire l'hydrogène et l'hélium se réchauffent. Si la détente de Joule - Thomson ne produit pas d'abaissement de température, le gaz suit la 2^{ème} loi de Joule. Réciproquement, pour qu'un gaz suive la 2^{ème} loi de Joule, il faut et il suffit que l'abaissement de température soit nul lors de la détente de Joule – Thomson.

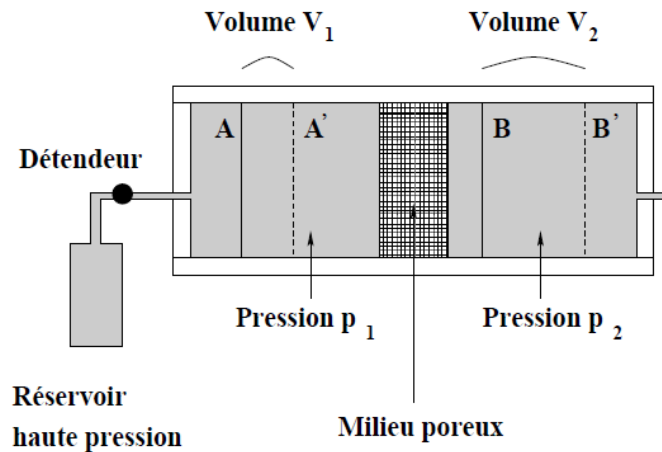


Figure 15 - Principe de l'expérience de Joule - Thomson

On montre alors que la variation de température se met sous la forme :

$$\Delta T = \alpha_{JT} \Delta p \text{ en définissant } \alpha_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \text{ le coefficient de Joule-Thomson}$$

Pour une détente, $\Delta p = p_2 - p_1$ est négatif donc ΔT est de signe opposé à α_{JT} . On voit donc que **selon le signe de α_{JT} (tableau n°5) une détente de Joule – Thomson entraînera soit un échauffement, soit un refroidissement**. Le signe de ΔT dépend en fait des conditions initiales (p_1, T_1) du gaz.

Ceci s'observe nettement sur un diagramme (T, p) sur lequel le réseau des courbes $H(T, p) = \text{cste}$ pour un fluide permet d'observer (figure n°16) la *courbe d'inversion* correspond au changement de signe de α_{JT} .

Remarque : le diagramme des frigoristes $(\log p, h)$ illustre également parfaitement ce point.

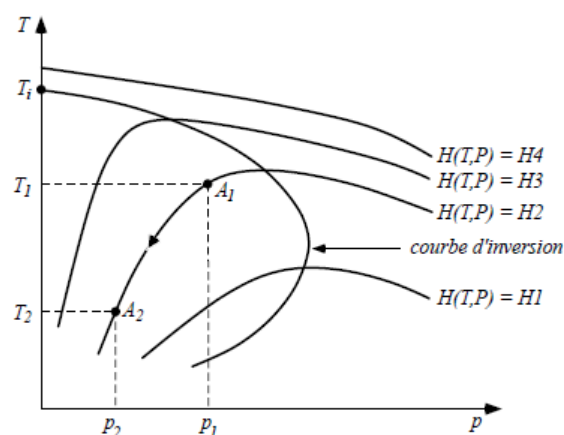


Figure 16 - Courbe d'inversion de la détente de Joule - Thomson

	He	H ₂	N ₂	O ₂
$\alpha_{JT} (K \cdot atm^{-1})$	- 0,062	- 0,019	0,250	0,225
$T_i (K)$	23,6	195	621	723

Tableau 5 - Coefficients de Joule - Thomson α_{JT} mesurés à 0 °C sous 1 atm et températures d'inversion T_i pour certains gaz usuels

Les valeurs de T_i pour l'hydrogène et l'hélium expliquent leur comportement lors d'une détente à température ambiante. Pour les refroidir par détente, il faut au préalable les amener en dessous de leur température d'inversion, qui est nettement plus faible que la température ambiante. Ceci est vérifié expérimentalement et est utilisé pour liquéfier ces gaz.

Avec le gaz de Van der Waals on montre les résultats suivants résumés sur le diagramme d'Amagat de la figure n°17 :

- Pour obtenir un refroidissement par détente de Joule - Thomson, il faut partir d'un état situé à l'intérieur de la courbe en trait plein.
- Si l'état initial est situé à l'extérieur de cette courbe, la détente de Joule - Thomson provoquera un échauffement
- L'isotherme qui passe par le point $(p = 0, pV = 2a/b)$ est l'isotherme $2a/Rb = 2T_M$ correspondant au double de la *température de Mariotte* $T_M = a/(Rb)$. Il est donc impossible de refroidir par détente de Joule - Thomson un gaz dont la température initiale est supérieure à $T_i = 2T_M$.
- De même, si la pression initiale est supérieure à $a/(3b^2)$, la détente de Joule - Thomson provoquera toujours un échauffement, quelle que soit la température initiale.

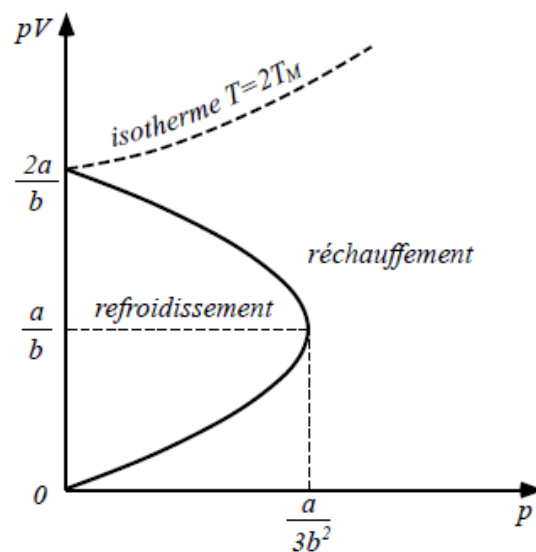


Figure 17 - Lieu des points où $\alpha T = 0$ (courbe continue)

Transition : La description des gaz réels étant achevée, nous disposons désormais d'un protocole simple pour tester si la description d'un gaz réel par un GP est raisonnable en lui faisant subir tout simplement les deux détente de Joule. Nous pouvons donc maintenant nous intéresser au fondement théoriquement de la construction du modèle du gaz parfait pour comprendre pourquoi ce modèle recouvre autant de situation.

II – Modéliser les gaz réels par un gaz parfait.

Décrivons plus fondamentalement un ensemble de N particules identiques, de masse m , confinées dans un récipient de volume V , constituant un gaz soit, en moyenne, dont l'énergie cinétique des particules est grande devant leur énergie potentielle d'interaction.

Cette approche microscopique nous impose de choisir un cadre d'étude.

Ce gaz est dit classique si on peut décrire le mouvement des particules qui le constituent dans le formalisme de la mécanique classique sinon c'est le formalisme de la mécanique quantique qui s'impose. Quelle que soit la démarche, nous envisagerons que le volume V est au contact d'un thermostat à la température T et donc nous suggère une description dans l'ensemble canonique.

Ce gaz est par ailleurs dit parfait si l'énergie potentielle d'interaction est négligeable.

Remarque : C'est la définition la plus fondamentale que l'on donnera au GP.

Ainsi, nous pressentons que ces deux conditions seront d'autant mieux vérifiées que le gaz est plus dilué.

Transition : voyons si ces hypothèses sont justifiées sur la base d'estimation d'ordre de grandeur.

II – 1 – Validités des hypothèses [4]

II – 1 – a – Validité de la description classique

Le critère qui va nous permettre de commenter la validité de la description classique est la comparaison entre le quantum d'action \hbar et les grandeurs physiques du système ayant la dimension d'une action.

Dans le cas du mouvement des molécules d'un gaz, il existe une grandeur homogène à une action (énergie multipliée par un temps ou $kg.m^2.s^{-1}$). On l'obtient en multipliant la quantité de mouvement moyenne \bar{p} d'une particule par la distance moyenne \bar{d} entre particules. La condition de validité s'écrit alors :

$$m\bar{v}\bar{d} \gg \hbar$$

En utilisant la longueur de de Broglie associée à une molécule du gaz ($\lambda = \frac{h}{m\bar{v}}$) :

On réécrit cette condition sous la forme :

$$\frac{\lambda}{2\pi} \ll \bar{d}$$

Une estimation de la distance moyenne est donnée par :

$$\bar{d} = \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}$$

Et, par ailleurs (comme nous le montrerons plus tard), une estimation de l'énergie cinétique moyenne d'une particule étant donnée en ordre de grandeur par :

$$\frac{1}{2} m \bar{v} \approx k_B T$$

On peut estimer la vitesse moyenne \bar{v} en fonction de la température du gaz :

$$\bar{v} \approx \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2}$$

A.N. : Pour du dihydrogène à température ordinaire (300 K), on trouve :

$$\frac{\lambda}{2\pi} = \frac{h}{2\pi \sqrt{2k_B T m}} \approx 0,20 \text{Å}$$

et : $\bar{d} \approx 35 \text{Å}$

que nous estimons en utilisant la relation $pV = Nk_B T$ (dont nous justifierons plus tard la validité) pour une pression ordinaire de 1 bar.

La condition est alors bien vérifiée. On comprend pourquoi en général, tous les gaz ordinaires sont bien décrits par la mécanique classique sans recourir au formalisme de la mécanique quantique.

Transition : Quand est-il de la validité de l'hypothèse de la description d'un gaz réel comme un GP ?

II – 1 – b – Validité de la description d'un gaz réel comme un gaz parfait

Comme nous l'avons déjà dit plus haut, valider cette hypothèse revient à nous assurer que l'énergie cinétique moyenne des particules du gaz domine l'énergie potentielle d'interaction entre entités.

L'énergie cinétique des molécules d'un gaz dépend de la température. Nous montrerons ultérieurement que son ordre de grandeur est :

$$E_k = Nk_B T$$

Pour évaluer l'énergie potentielle d'interaction entre molécules, on utilise les considérations discutées dans la première partie de cette leçon. Soit un potentiel d'interaction semi-empirique basé sur le fait que l'interaction entre deux molécules d'un gaz dépend de leur distance relative.

Lorsque cette distance devient inférieure à leur distance propre, les deux molécules exercent l'une sur l'autre des forces de répulsion extrêmement grandes en vertu essentiellement du principe de Pauli au niveau des nuages d'électrons des molécules. A longue distance, au contraire, elles s'attirent faiblement grâce à des forces de Van der Waals.

En utilisant la relation semi-empirique suivante pour décrire le potentiel d'interaction :

$$u(r) = -u_0 f\left(\frac{r}{r_0}\right)$$

En notant r_1 la distance qui annule $u(r)$, alors, si $r < r_1$ une molécule donnée a une probabilité nulle d'approcher l'autre.

Lorsque $r > r_1$, une molécule donnée a alors une probabilité uniforme d'approcher l'autre molécule et cette probabilité est égale à :

$$dP(r) = 4\pi r^2 dr / V$$

Ceci permet de calculer l'énergie moyenne d'interaction entre les deux molécules suivant :

$$\bar{u} \approx \int_{r_1}^{\infty} u(r) dP(r)$$

Après changement de variable en posant $x = r/r_0$, et en remarquant que la fonction $f(x)$ a une portée de quelques unités et varie entre 0 et 1 dans l'intervalle d'intégration, on en déduit que l'intégrale est un nombre légèrement inférieur à 1.

En ordre de grandeur on a alors :

$$\bar{u} \approx -\frac{u_0 r_0^3}{V}$$

En considérant qu'il y a $\frac{N^2}{2}$ paires de molécules dans le gaz, l'énergie d'interaction moyenne pour l'ensemble du gaz s'écrit :

$$E_p \approx -\frac{N^2}{2} \frac{u_0 r_0^3}{V}$$

L'énergie potentielle d'interaction est donc négligeable devant l'énergie cinétique, et le gaz est considéré comme parfait, si:

$$\frac{k_B T}{u_0} \frac{V}{N r_0^3} \gg 1$$

Ainsi, u_0/k_B apparaît comme une échelle naturelle de température et r_0^3 comme celle du volume par particule V/N ,

A densité N/V fixée, c'est donc à haute température que le gaz se comporte comme un gaz parfait.

A température fixée, l'approximation est d'autant meilleure que le gaz est plus dilué.

A.N. : des valeurs typiques sont à 300 K et sous la pression atmosphérique, $u_0 = 10^{-2} \text{ eV}$ et $r_0 = 4 \text{ \AA}$.

On obtient alors :

$$\frac{k_B T}{u_0} \frac{V}{N r_0^3} = \frac{(k_B T)^2}{p} \frac{1}{u_0 r_0^3} \approx 1600 \gg 1$$

L'approximation du gaz parfait est alors justifiée. Elle peut cependant devenir mauvaise pour des températures plus basses ou des pressions plus élevées.

En résumé, un gaz se comporte comme un gaz parfait classique s'il est suffisamment dilué et qu'il est à haute température.

Transition : le gaz parfait apparaît comme un ensemble d'un grand nombre de molécules en mouvement aléatoire dans une enceinte fermée. Il apparaît alors nécessaire de formuler des hypothèses statistiques pour décrire leur mouvement par une théorie cinétique.

II – 2 – Approche classique : théorie cinétique des gaz. [3]

II – 2 – a – Hypothèses de la théorie cinétique.

- L'enceinte contenant le gaz est en contact avec un thermostat. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, les molécules sont dans un état d'agitation au sein du gaz. Les composantes des vecteurs positions et quantité de mouvement des molécules, suivant trois directions orthogonales, sont distribuées au hasard : c'est le chaos moléculaire caractéristique de l'équilibre.
- En l'absence de champ extérieur, il est naturel d'admettre que les molécules se répartissent uniformément dans tout le volume offert; le nombre de particules par unité de volume est alors, en moyenne, le même dans tout le volume du gaz. On en déduit la concentration moyenne : $n_v = N/V$
- L'hypothèse de l'équivalence des différentes directions des vitesses est naturelle aussi: elle revient à considérer que la vitesse du centre de masse des molécules n'apparaît dans la loi de probabilité que par sa seule norme.
- La norme de la vitesse d'une molécule s'écrit : $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$
Désignons par $\overline{v^2}$ la valeur moyenne, prise sur toutes les molécules à un instant donné, de v^2 . On définit la vitesse quadratique moyenne v_q par: $v_q = \sqrt{\overline{v^2}}$.

Transition : nous allons maintenant voir comment la théorie cinétique permet de décrire les gaz parfaits.

II – 2 – b – Distribution de Maxwell-Boltzmann.

En étudiant le gaz de manière statistique par la distribution canonique, dans le cadre de la mécanique classique, on montre que l'on peut calculer la probabilité qu'une molécule ait une vitesse \mathbf{v} à d^3v près telle que :

$$dP(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m \|\mathbf{v}\|^2}{2k_B T} \right) d^3v$$

avec $d^3v = dv_x dv_y dv_z$.

Cette loi de répartition des vitesses a été découverte en 1860 par Maxwell, puis démontrée par Boltzmann en 1872, en supposant que la distribution d'équilibre n'est pas modifiée par les collisions entre molécules.

En intégrant cette distribution sur dv_y et dv_z , entre $-\infty$ et $+\infty$ (cf. annexe n°2 pour le calcul détaillé), on obtient la probabilité qu'une molécule ait une vitesse suivant l'axe Ox comprise entre v_x et $v_x + dv_x$:

$$dP(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T} \right) dv_x$$

Ainsi $dP(v_x)/dv_x$ en fonction de v_x est une gaussienne centrée en $v_x = 0$

On en déduit que la valeur moyenne, l'écart type et la valeur moyenne du carré :

$$\begin{aligned} \overline{v_x} &= 0 \\ \sigma = \Delta v_x &= \sqrt{\overline{v_x^2}} = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \\ \overline{v_x^2} &= \frac{k_B T}{m} \end{aligned}$$

La distribution de chacune des deux autres composantes est la même que pour v_x , puisqu'aucune direction de l'espace n'est privilégiée plus qu'une autre.

En se plaçant en coordonnées sphériques (r, θ, φ) , on estime le nombre moyen $dN(v)$ de molécule ayant la vitesse \mathbf{v} à d^3v :

$$dN(v) = NdP(v)$$

En coordonnées sphériques :

$$dN(v) = N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi$$

En sommant sur toutes les directions possibles, on trouve le nombre $dN(v)$ de particules ayant une vitesse comprise entre v et $v + dv$:

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

L'[animation suivante](#) [5] montre l'allure de $dN(v)/dv$ en fonction v pour différentes molécules.

On y voit des maxwellienne de maximum v_p :

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

La valeur moyenne de la norme de la vitesse et de son carré sont obtenus par :

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \int_0^\infty v dN(v) = 2 \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}}$$

$$\overline{v^2} = \frac{1}{N} \int_0^\infty v^2 dN(v) = \frac{3k_B T}{m}$$

On constate que $v_q^2 = \overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}$ ce qui était prévisible puisque les trois directions de l'espace sont équivalentes.

Transition : nous allons maintenant voir comment nous allons pouvoir définir la température cinétique et la pression cinétique d'un gaz parfait.

II – 2 – c – Principaux résultats de la théorie cinétique.

La température cinétique T d'un gaz parfait monoatomique ou polyatomique est une mesure de l'énergie cinétique moyenne du centre de masse de chaque particule. Ainsi :

$$E_k = \sum_{i=1}^N E_{k,i} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{m}{2} N \times \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{m}{2} N v_q^2$$

$$\frac{E_k}{N} = \frac{1}{2} m v_q^2 = 3k_B T / 2$$

Ainsi, la température cinétique mesure l'agitation des particules du gaz. Par exemple, pour une température de 300 K, l'énergie cinétique moyenne d'une particule est égale à 0,0258 eV.

La pression d'un fluide est la force, par unité de surface, que ce fluide exerce sur une surface élémentaire suivant sa normale :

$$d\mathbf{F}_{f \rightarrow s} = p dS \mathbf{n}_{f \rightarrow s}$$

L'interprétation microscopique de la pression fut proposée en 1738 par Bernoulli : « la pression d'un gaz sur une paroi est due au bombardement de cette paroi par les molécules du gaz, considérées comme des sphères dures. »

On évalue alors la pression à partir de la variation de la quantité de mouvement des molécules après collision sur la paroi, c'est-à-dire la quantité de mouvement cédée à la paroi.

On montre que (annexe n°2) l'on obtient l'expression suivante de la pression cinétique :

$$p = \frac{N}{V} \frac{m v_q^2}{3}$$

Ainsi, comme

$$T = \frac{m v_q^2}{3 k_B}$$

On arrive à

$$pV = N k_B T = n R T \text{ avec } k_B = \frac{R}{\mathcal{N}_A}$$

La température cinétique coïncide avec la température absolue, que l'on définit comme suit, à l'aide de l'équation d'état du gaz parfait :

$$T = pV / N k_B$$

L'équation d'état des gaz parfaits permet donc décrire le comportement d'un gaz, qui soit monoatomique ou polyatomique. Cependant, elle ne permet pas d'expliquer les différences de capacités calorifiques entre l'argon (monoatomique) et le dihydrogène (diatomique).

En effet, lorsque le gaz parfait considéré est monoatomique, les seuls mouvements de particule à considérer sont les mouvements des centres de masse des particules. Il en résulte que l'énergie de la particule se réduit alors à son énergie cinétique de translation. On en déduit que l'énergie interne du gaz parfait se réduit à l'expression :

$$U = N m \frac{v_q^2}{2} = \frac{3}{2} N k_B T$$

Et la capacité calorifique du gaz à volume constant est donnée par :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

D'où :

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B$$

On retrouve le théorème de l'équipartition de l'énergie qui donne « pour tout système en contact avec un thermostat à la température T , la valeur moyenne de toute contribution quadratique d'un paramètre dans l'expression de l'énergie vaut $k_B T / 2$ ».

Ce théorème est valable dans le cadre de l'approximation continue qui consiste à supposer que les niveaux d'énergie successifs du système considéré sont séparés par des énergies très inférieures à l'énergie thermique $k_B T$. C'est notamment le cas des mouvements de translation et de rotation des atomes et des molécules à des températures ordinaires.

Dans notre cas du gaz parfait monoatomique, il y a trois degrés de liberté pour la translation, d'où l'expression que nous avons utilisée dans la première partie de cette leçon :

$$U = 3 \times \frac{1}{2} N k_B T$$

Lorsque le gaz parfait est diatomique rigide (chlorure d'hydrogène, dioxygène, diazote), l'énergie comporte 5 termes quadratiques : 3 pour la translation et 2 pour la rotation de la molécule autour des axes principaux perpendiculaires à l'axe de la molécule. En effet, une telle molécule n'a que ces deux degrés de liberté, l'angle de rotation autour de son axe de révolution ne changeant pas sa configuration dans l'espace. L'énergie interne d'un gaz parfait diatomique est donc :

$$U = \frac{5}{2} N k_B T$$

Et

$$C_V = \frac{5}{2} N k_B$$

Lorsque le gaz parfait est diatomique non rigide, la distance r entre les deux atomes qui constituent la molécule n'est plus constante mais oscille autour d'une valeur moyenne, ce qui fait apparaître deux termes quadratiques supplémentaires : le premier est une énergie cinétique de vibration et le deuxième une énergie potentielle d'oscillation sinusoïdale. Il en résulte que :

$$U = \frac{7}{2} N k_B T$$

Et

$$C_V = \frac{7}{2} N k_B$$

Ces derniers résultats se vérifient expérimentalement. Par exemple la capacité calorifique à volume constant de l'argon est bien constante lors d'une augmentation de température. Cela traduit, par exemple, le fait que l'énergie de chaque particule se réduise à une énergie cinétique de translation. On n'observe pas la même chose avec l'hydrogène, qui est pourtant lui aussi un gaz parfait monoatomique. La capacité calorifique à volume constant augmente lors d'une augmentation de la température: cela vient du fait que lorsque la température augmente, des degrés de liberté de l'atome se débloquent (exemple: vibration autour de son centre de masse).

Transition : nous venons de voir que le modèle du gaz parfait permettait donc de rendre compte du comportement des gaz réels de façon tout à fait satisfaisante et basé sur des considérations classique mais dans le cas où ceux-ci sont dilués et à haute température. Qu'en est-il lorsque l'on ne peut plus considérer que les gaz sont suffisamment dilués et que l'approche classique ne suffit plus ?

II – 3 – Approche quantique : distribution canonique et modèle du gaz parfait. [4] [6]

Un gaz parfait est un système constitué de particules sans interaction. Lorsque la température du gaz est suffisamment grande, et le système assez dilué, on peut décrire le comportement des particules par la mécanique classique. Dans ce cas, on dit qu'il s'agit d'un gaz parfait classique. Cette idéalisation est très utilisée en physique statistique pour modéliser le comportement des gaz réels dont la température n'est pas trop proche du zéro absolu et dont la pression n'est pas trop grande. Pour fixer les idées, disons qu'une mole d'hélium à la température et à la pression ordinaires constitue un bon exemple de gaz parfait classique.

Il est possible d'étudier certains aspects du gaz parfait classique en utilisant l'ensemble microcanonique. Cependant dans ce cas, il faut ajouter à la théorie purement classique des ingrédients qui sont des reliquats d'effets quantiques toujours présents même si les nombres quantiques mis en jeu sont grands. Il s'agit d'une part de la dégénérescence due au spin des particules, et, d'autre part, de leur indiscernabilité dont il est indispensable de tenir compte pour éviter le paradoxe de Gibbs. L'utilisation de l'ensemble canonique et de la fonction de partition rend la résolution du problème plus aisée. C'est pour cette raison que l'on préfère souvent l'ensemble canonique à l'ensemble microcanonique pour décrire les systèmes constitués d'un grand nombre de particules. De plus, il est souvent plus facile expérimentalement de fixer la température d'un système plutôt que son énergie.

On considère N particules indiscernables, indépendantes et de spin nul, dans une boîte cubique de côté L . Comme les particules sont indépendantes, l'énergie du système est égale à la somme des énergies cinétiques de chaque particule. La fonction de partition du système total, ζ , peut alors être obtenue à partir de la fonction de partition ζ d'une particule libre dans une boîte cubique de volume $V = L^3$.

On montre que :

$$\zeta = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} V$$

En effet, Les niveaux d'énergie d'une particule étant donnés par l'équation :

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

où n_x, n_y et n_z sont des entiers strictement positifs.

En posant :

$$\varepsilon_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

La fonction de partition s'écrit

$$\zeta = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{\varepsilon_0 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{k_B T} \right]$$

Comme n_x, n_y et n_z peuvent varier de manière indépendante, on peut fixer deux d'entre eux, n_x et n_y par exemple, et faire la somme sur le troisième. Puis, on peut fixer n_x et sommer sur n_y . Enfin, on somme sur le dernier nombre quantique. On peut donc écrire l'équation précédente sous la forme :

$$\zeta = \left(\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_0 n_x^2}{k_B T}} \right) \left(\sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_0 n_y^2}{k_B T}} \right) \left(\sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_0 n_z^2}{k_B T}} \right)$$

Lorsque la température n'est pas trop proche du zéro absolu (gaz parfait classique), les niveaux d'énergie sont très rapprochés comparés à l'énergie d'agitation thermique des particules constituant le gaz. Par conséquent, nous pouvons remplacer, avec une excellente approximation, les sommes portant sur les nombres quantiques par des intégrales allant de zéro à l'infini :

$$\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-n_x^2 \frac{\varepsilon_0}{k_B T}} \approx \int_0^{\infty} e^{-x^2 \frac{\varepsilon_0}{k_B T}} dx = \sqrt{\frac{\pi k_B T}{4\varepsilon_0}}$$

Soit :

$$\zeta = \left(\frac{\pi k_B T}{4 \varepsilon_0} \right)^{3/2} = \left(\frac{m k_B T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2} V$$

Si les particules étaient discernables, ζ serait égale à ζ^N . Lorsque la probabilité d'occupation d'un niveau à une particule est faible, ce qui est le cas pour un gaz classique, l'indiscernabilité des particules implique une réduction d'un facteur égal à $N!$ du nombre de micro-états accessibles. Cela provient de ce que les configurations associées aux $N!$ permutations possibles des N particules ne doivent conduire qu'à un seul micro-état. Par conséquent :

$$\mathcal{Z} = \frac{\zeta^N}{N!}$$

La fonction de partition, \mathcal{Z} , d'un système constitué de N particules indiscernables est donc donnée par l'expression :

$$\mathcal{Z} = \left(\frac{m}{2 \pi \hbar \beta} \right)^{3N/2} \frac{V^N}{N!}$$

On détermine alors sans difficulté son énergie libre :

$$\mathcal{F} = -\beta \text{Log}(\mathcal{Z}) = -N\beta \left[\text{Log} V + \frac{3}{2} \text{Log} \left(\frac{m}{2 \pi \hbar} \right) - \frac{3}{2} \text{Log}(\beta) \right] + \beta \text{Log}(N!)$$

Soit en utilisant la formule de Stirling :

$$\mathcal{F} = -N\beta \left[\text{Log} \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \text{Log} \left(\frac{m}{2 \pi \hbar} \right) - \frac{3}{2} \text{Log}(\beta) + 1 \right]$$

Nous pouvons donc calculer quelques quantités thermodynamiques :

- énergie interne (notée $\langle E \rangle$ en physique statistique):

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \text{Log} \mathcal{Z}}{\partial \beta} = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} = \frac{3}{2} N k_B T$$

On retrouve le fait que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température : c'est la loi de Joule.

- Capacité calorifique à volume constant :

$$C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B$$

- Pression :

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \text{Log} \mathcal{Z}}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V}$$

Soit :

$$PV = Nk_B T$$

On retrouve l'équation d'état d'un gaz parfait.

Remarque : Les résultats précédents ont été obtenus en supposant que le volume était une boîte cubique. On peut montrer, et nous l'admettrons, que ces résultats sont indépendants de la forme du récipient.

Conclusion

Cette a été l'occasion de décrire et analyser toutes les propriétés des gaz réels et de nous interroger sur la pertinence du modèle du gaz parfait pour les décrire.

Les aller-retour entre modélisation et expériences que nous avons pratiqué tout au long de cette leçon nous ont permis de vérifier que le modèle du gaz parfait permettait de décrire la limite avec peu d'interactions des gaz réels. Soit à haute température et basse pression ou faible compressibilité.

Dès lors que des interactions entre entité sont en jeu, les approches expérimentales passant par l'exploitation de fonctions d'état thermodynamique deviennent nécessaires. Le modèle de Van der Waals et ou l'approche du viriel en sont d'excellents exemples. En particulier plus l'on se rapprochera de la transition vapeur-liquide plus il sera nécessaire de considérer des ordres importants.

A l'occasion de la description des détentes, nous avons survolé le refroidissement des gaz réels. Il sera nécessaire de revenir sur ce point pour analyser d'autres moyens pour abaisser la température d'un gaz.

La dernière partie de l'exposé nous a permis d'illustrer l'efficacité de l'analyse statistique que ce soit classiquement ou de façon plus moderne pour établir les fondements du modèle du gaz parfait. Nous avons pu vérifier que le modèle du gaz parfait était d'origine canonique. A ce propos il nous faudra nous pencher sur le traitement des entités polyatomiques de façon plus fondamentale soit d'un gaz parfait de particules possédant une structure interne.

Retour des années précédentes ENS :

- **Agrégation 2008 - Note : 19/20 :**

Questions et commentaires du jury : retour sur les hypothèses du gaz parfait (pertinence du caractère ponctuel des particules du gaz si on considère des collisions élastiques entre particules). Ordre de grandeur du dt intervenant dans le calcul de la pression cinétique pour estimer le nombre de chocs par unité de temps ? ($dt \approx 0,1 \text{ ns}$) donc nombre de choc $= 1/dt = 10^{10} \text{ chocs/s}$ ³. Le modèle du gaz parfait est-il valable hors équilibre ? Non, il faut que l'équilibre thermique soit atteint pour calcul la pression cinétique. Quelle est l'origine du théorème d'équipartition ? Comment estimer les températures de gel (des degrés de liberté) ? Pourquoi le dernier degré de rotation d'une molécule diatomique ne rentre pas en compte dans le calcul du théorème d'équipartition ? (Car la température de dégel du degré de rotation propre est très élevé car son moment d'inertie est quasiment nul selon cet axe⁴).

- **Agrégation 2008 - Note : 07/20 :**

Questions et commentaires du jury : questions de mécanique quantique sur la quantification des états de vibrations des molécules diatomiques (Cf le rapport de jury de 2004.)

³ Sur ce point, on pourra lire le chapitre 4 du cours de Physique Quantique I de Paris VI de Claude Aslangul, disponible à l'adresse suivante : <http://www.librecours.org>.

⁴ Faroux, Renault, Thermodynamique. J'intègre DUNOD, 1997.

Annexe n°1 – Les forces de van der Waals

Effet d'orientation - Force de Keesom

Cet effet résulte de l'interaction entre dipôles permanents des molécules polaires telles que HCl, NH₃ et H₂O. L'énergie d'interaction entre deux dipôles est fonction de leur orientation relative. A cause de l'agitation thermique, toutes les orientations sont possibles, mais elles ne sont pas équiprobables. Keesom a calculé en 1920 l'énergie moyenne d'interaction E_k à la température T dont on déduit la *force de Keesom* f_K :

$$f_K = C_K \frac{p^4}{T} \frac{1}{r^7}$$

où p est la norme du moment dipolaire permanent des molécules, r la distance entre les molécules et C_K une constante.

Effet d'induction - Force de Debye

Cet effet, calculée par Debye en 1920, résulte de l'interaction entre des dipôles permanents et des dipôles induits. On considère une molécule A de moment dipolaire permanent \vec{p}_A et une molécule B placée dans le champ électrique \vec{E} créée par la molécule A. La molécule B acquiert le moment induit $\vec{p}_B = \alpha \vec{E}$, où α représente la polarisabilité de la molécule B. L'interaction entre \vec{p}_A et \vec{p}_B se traduit par une énergie E_D dont on dérive la *force de Debye* f_D :

$$F_D = C_D \alpha p_A^2 \frac{1}{r^7}$$

où C_D est une constante caractéristique de l'interaction.

Effet de dispersion - Force de London

Cet effet (découvert par London en 1930) concerne toutes les molécules, polaires ou non. A un instant donné, toute molécule A peut avoir une répartition dissymétrique de son nuage électronique. Chaque molécule possède donc un moment dipolaire instantané qui va provoquer par influence la polarisation d'une molécule voisine A'. Le moment dipolaire d'une molécule est proportionnel à sa polarisabilité, de sorte que l'énergie d'interaction E_L est proportionnelle au produit des polarisabilités. On en déduit la force de London :

$$f_L = C_L \frac{\alpha \alpha'}{r^7}$$

où C_L est une constante caractéristique de l'interaction.

Annexe n°2 – Théorie cinétique des gaz : compléments.

- **Intégrales utiles pour les calculs :**

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-BX^2) dX = \sqrt{\frac{\pi}{B}}$$

$$\int_0^{+\infty} X^3 \exp(-BX^2) dX = \frac{1}{2B^2}$$

$$\int_0^{+\infty} X^4 \exp(-BX^2) dX = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{B^5}}$$

- **Calcul complet de la pression cinétique :**

La pression d'un fluide est la force, par unité de surface, que ce fluide exerce sur une surface élémentaire suivant sa normale :

$$d\mathbf{F}_{f \rightarrow s} = p dS \mathbf{n}_{f \rightarrow s}$$

L'interprétation microscopique de la pression fut proposée en 1738 par Bernoulli : « *la pression d'un gaz sur une paroi est due au bombardement de cette paroi par les molécules du gaz, considérées comme des sphères dures.* »

On évalue alors la pression à partir de la variation de la quantité de mouvement des molécules après collision sur la paroi, c'est-à-dire la quantité de mouvement cédée à la paroi.

Considérons un élément de la paroi de fluide de surface dS , orienté suivant la normale extérieure $\mathbf{n}_{ex} = \mathbf{e}_z$.

Pendant la durée dt , cet élément est bombardé par un grand nombre de particules, lesquelles subissent individuellement une collision sur la paroi pendant une durée très faible τ . La loi fondamentale de la dynamique donne:

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F}$$

D'où

$$\int_0^\tau \frac{d\mathbf{p}}{dt} dt = \int_0^\tau \mathbf{F} dt$$

Admettons que les collisions soient élastiques, ce qui est une hypothèse raisonnable, puisque dans le cas contraire, les particules perdraient de l'énergie et donc s'accumuleraient sur la paroi. En projetant sur la normale et en intégrant :

$$p'_z - p_z = \int_0^\tau F_z dt = m(v'_z - v_z) = -2mv_z$$

Car la norme de la vitesse est conservée ainsi que ses composantes le long de la surface. On en déduit la quantité de mouvement cédée à la paroi en fonction de l'angle θ que fait la direction de la vitesse incidente avec la normale:

$$P_{1 \rightarrow \text{paroi}} = -(p'_z - p_z)\mathbf{e}_z = 2mv \cos \theta \mathbf{e}_z$$

Pour calculer la quantité de mouvement moyenne acquise par la paroi, pendant la durée dt , il faut connaître le nombre de particules qui, pendant cette durée, heurtent la paroi. Ce nombre est en moyenne égal à la moitié du nombre de particules contenues dans le volume cylindrique défini par la surface dS et par la hauteur $v dt \cos \theta$, il vaut donc : $\frac{n_v}{2} v \cos \theta dt dS$. D'où:

$$\overline{\delta P_{\text{paroi}}} = \overline{\frac{n_v}{2} v \cos \theta dt dS \times 2mv \cos \theta \mathbf{e}_z} = \frac{N}{V} \overline{mv_z^2} dS dt \mathbf{e}_z$$

Comme $\overline{v_z^2} = v_q^2/3$, on arrive à:

$$\delta F = \frac{1}{dt} \overline{\delta P_{\text{paroi}}} = \frac{N}{V} ds \frac{mv_q^2}{3} \mathbf{e}_z = p dS \mathbf{e}_z$$

D'où

$$p = \frac{N}{V} \frac{mv_q^2}{3}$$