

# LP11 -Gaz réels, gaz parfait

## 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.<sup>1</sup>”
- (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 particulière ; nombre de collisions par unité de temps, de surface ; vitesse quadratique moyenne ; 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.<sup>2</sup>”
- (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 : Thermodynamique (premier principe, second principe, coefficient calorimétrique, fonction thermodynamique), Mécanique classique, physique statistique (ensemble canonique)
- **Aspect historique (Introduction)** : Boyle (en 1662) et Mariotte (en 1676) font une expérience déterminante dans la description des gaz. <http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/thermo/mariotte.html> . Système fermé = l'air pouvant être comprimé par un piston. Le tout étant en contact avec un thermostat (20°C). Dispositif permettant de mesurer la pression. On remarque que le produit pression volume est constant. Si on fait l'expérience avec du butane, on retrouve cette loi phénoménologique pour les volumes élevés (ie pour un certain niveau de dilution du gaz). Cette expérience permet d'établir la constance du produit pression x Volume. Qui porte le nom de **loi des gaz parfait**. (**CARACTERE UNIVERSELLE DE LA CONSTANTE R**) Un des enjeux de cette leçon sera de comprendre le modèle qui permet d'aboutir à cette loi. Cette équation d'état n'est pas la seule permettant de décrire les gaz. Comme on l'a vu dans la simulation, cette loi permet de décrire le comportement des gaz réels sous certaines conditions. Il existe d'autres équations basées sur d'autres modèles comme par exemple l'équation d'état de VDW que vous avez peut-être déjà rencontré dans le cours de chimie lors de l'étude des interactions intermoléculaires (?). Dans cette leçon, on va se demander comment on décrit un **Gaz réel** de façon expérimentale par des diagrammes thermo et par des fonctions d'état (comment on aboutit aux fonctions d'état). Pourquoi le modèle du gaz parfait décrit bien le comportement d'un gaz réel sous certaines conditions.

## I- Descriptions des gaz réels (diagramme thermodynamique)

### A- Représentation des isothermes des fluides réels dans plusieurs diagramme

**Objectif : mettre en évidence l'écart avec la loi des GP.**

#### 1- Diagramme de Clapeyron :

- On reprend l'expérience de Boyle-Mariotte et on cette fois-ci on représente les résultats dans le diagramme de Clapeyron avec différents thermostats. On compare les résultats avec le modèle des gaz parfaits. On se rend compte des écarts :
- **3 points remarquables** : Le gaz réel a une pression inférieure à celle du gaz parfait. Cette différence augmente lorsqu'on augmente la pression. **Aux faibles dilutions et pour de fortes températures**, le modèle du gaz parfait représente bien la réalité expérimentale. **Exemple** : L'écart entre  $pV$  et  $nRT$  pour le diazote : 0.5% pour  $p \sim 1\text{atm}$  et de 100% pour  $p \sim 1000\text{atm}$ .

#### 2- Diagramme de Compressibilité

- Construire un nombre :  $Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT}$ . On travaille en grandeur réduite. **Pour des températures de plus en plus faibles**, on s'écarte du modèle du gaz parfait. (Calcul pour le volume massique  $v$  du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ )

## B- Equations d'état

### 1- Equation de Van Der Waals

- Que vient faire cette partie ici ? C'est de dire que l'on peut décrire le comportement d'un gaz à partir de son équation d'état. Important pour déterminer tous les paramètres d'un gaz.

**Rappel du théorème :** On suppose qu'on travaille avec les variables d'état, T et V. La fonction thermodynamique adéquate pour décrire totalement le système est l'énergie libre :  $F(T,V)$ . Mais si je connais la fonction d'état  $[P(V,T)]$  et la capacité calorifique à volume constant  $C_v(T,V_0)$  alors, je peux remonter à toutes les propriétés du système.

- L'inconvénient de présenter les termes correctifs ici, c'est que l'on suppose déjà que le modèle du gaz parfait est acquis.
- **Terme correctif 1 :** b étant le covolume molaire. On fait varier le volume disponible.  $V > nb$
- CANDELON (!) : On peut mettre l'équation d'état sous la forme  $p = \frac{nRT}{(V-nb)} - \frac{n^2a}{V^2}$ . Le premier terme :  $\frac{nRT}{(V-nb)}$  est la **pression cinétique** : pression qu'aurait un gaz parfait de volume  $(V-nb)$ .

Le **terme correctif**  $\frac{n^2a}{V^2}$  est appelé **pression moléculaire ou interne** rend compte du fait que dans un gaz réel, la pression exercée par les molécules du gaz sur les parois qui le limitent est plus faible que celle qui existerait dans un gaz parfait dans les mêmes conditions de volume et de température. (Interaction de Van Der Waals). Pourquoi cette pression est proportionnelle au carré de la concentration moléculaire ? Quel est la nature des interactions qui mène à ce a ? Dérive des interactions entre molécules dont l'énergie potentielle est en  $\frac{1}{r^6}$ . Potentiel de Lennard-Jones :  $\varphi(r) = 4\epsilon \left[ \frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right]$ .  $\sigma$  est de l'ordre de grandeur du rayon des particules, l'exposant 12 (aspect pratique numériquement carré de 6). Ce potentiel est relié à a par  $a = -\frac{1}{2N_A} \int \varphi(r) d\vec{r}$ . Cette formule s'obtient en modifiant la fonction de partition du gaz parfait et en ajoutant un facteur de Boltzman traduisant l'énergie d'interaction. (cf. Couture p 458 14.4.4).

- **Obtention de a et b :** Grâce au point critique, on peut remonter à a et à b. mettre les unités de a !
- Utiliser l'expression de l'équation de Van Der Waals pour trouver l'expression **de l'énergie interne et l'entropie d'un gaz de VDW** que l'on compare aux fonctions d'état d'un gaz parfait.
- **Facteur de compressibilité au point critique**
- **Limitation du modèle de Van der Waals :**
- Diagramme  $P=f(V)$  intéressant car on a les ptés du point critique ! Par contre en dessous, ça fait des trucs bizarres avec une compressibilité isotherme négative !

### 2- Développement du Viriel

- On a vu que le coefficient de compressibilité  $Z \rightarrow 1$  lorsque  $P \rightarrow 0$ . Idée :
- $Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B_2(T)}{V_m} + \frac{B_3(T)}{V_m^2} + \dots$  Intuitivement, on comprend que plus la densité augmente (ie. Plus on s'éloigne du modèle du GP), alors, plus le volume molaire diminue. On peut aussi faire un développement en p
- $Z = 1 + B'_2(T)p + B'_3(T)p^2$  Où il y a un lien entre  $B'$  et B.
- On corrige l'équation d'état des gaz parfaits par des coefficients ce qui nous permet comme on l'a vu dans la partie sur l'équation de Van der Waals de remonter à l'entropie, l'énergie libre et d'autres propriétés du gaz.
-

- Comment fonctionne un thermocouple ?
- L'écart entre  $pV$  et  $nRT$  pour le diazote : 0.5% pour  $p \sim 1\text{atm}$  et de 100% pour  $p \sim 1000\text{atm}$ .
- Diagramme d'Amagat, pourquoi au minimum le gaz se comporte comme un gaz parfait alors qu'on vient de dire juste avant que c'était valable pour des pressions qui tendent vers 0.
- Courbe Z : As-tu une explication de l'allure de ces courbes ? Pourquoi universalité ? Comment sont obtenues les modèles (les lignes à partir des points) ==> Une bonne utilisation des courbes de la figure n°3 conduit à des erreurs pouvant être inférieures à 5% (?)
- question sur quand on peut connaître toutes les propriétés d'un système :  $F(T,V,N)$  . Connaissance de l'équation d'état  $P(T,V)$  et de la capacité  $C_V(T,V_0)$
- Preuve que le coefficient de compressibilité isotherme soit positif (choix p45)
- VDW : J'ai compris pourquoi  $n^2$  mais pourquoi  $1/V^2$  dans la pression interne ?
- Réservoir d'énergie implique ==> capacité thermique infini, réservoir de volume====>, réservoir de particules====>. Quelles variables constantes choisir ? compressibilité isentropique (?), isotherme
- Qu'est-ce que ça apporte d'un point de vue conceptuelle de faire des classifications des transitions de phase ?  
Comment mesure-t-on la pression (boyle\_mariotte)
- Le covolume  $b$  et la correction de « Manoeel » : Pour quoi prendre en compte le diamètre et diviser par 2 pour ne compter qu'une fois le nombre de paires ?
- Coefficient thermoelectrique | p12 [https://fr.wikipedia.org/wiki/Relations\\_de\\_Clapeyron](https://fr.wikipedia.org/wiki/Relations_de_Clapeyron) Ils disent coefficient de *dilatation isotherme*
- On supposera dans la suite de ce paragraphe que  $CV$  reste constant. P12
- Cas du gaz de van der Waals en dessous du point critique
- Variance dans le cas diphasique
- 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.
- Les courbes de la page 15 n'ont pas le zigzag de celles de la page 13 ?
- Comment on obtient les relations entre coefficient du viriel ?
- « On corrige l'équation d'état des gaz parfaits par des coefficients ce qui nous permet comme on l'a vu dans la partie sur l'équation de Van der Waals de remonter à l'entropie, l'énergie libre et d'autres propriétés du gaz. »

Vous voyez actuellement l'écran de Nabil LAMRANI Options d'affichage

culturediff.pagesperso-orange.fr/jpp/ouvrage6/Thermo09-03.pdf

Applications Administration Mails Social Network ENT Education Nationale Tablette Collège Agrégation Home box Music Gestion réseaux Danse Makers

### Chapitre 9- Exercice 3

#### Relations entre les coefficients du viriel

En remplaçant, dans la seconde équation,  $p$  par l'expression suivante issue de la première :

$$p = \frac{RT}{V_m} Z = \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots \right) = \frac{RT}{V_m} + \frac{RTB}{V_m^2} + \frac{RTC}{V_m^3} + \frac{RTD}{V_m^4} + \dots$$

on obtient :

$$Z = 1 + B' \left( \frac{RT}{V_m} + \frac{RTB}{V_m^2} + \frac{RTC}{V_m^3} + \frac{RTD}{V_m^4} + \dots \right) + C' \left( \frac{RT}{V_m} + \frac{RTB}{V_m^2} + \dots \right)^2 + D' \left( \frac{RT}{V_m} + \frac{RTB}{V_m^2} + \dots \right)^3 + \dots$$

d'où, en développant et en identifiant à la première équation :  $B'RT = B$ ,

$$B'RTB + C'R^2T^2 = B^2 + C'R^2T^2 = C \quad \text{et} \quad BC + 2R^2T^2BC' + D'R^3T^3 = D$$

On en déduit :

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

Il est judicieux de vérifier l'homogénéité des expressions, sachant que  $B$  a les dimensions d'un volume,  $C$  d'un volume au carré,  $D$  d'un volume au cube,  $B'$  de l'inverse d'une pression,  $C'$  de l'inverse d'une pression au carré, et  $D'$  de l'inverse d'une pression au cube.

Muet Démarrer vidéo Sécurité Participants Converser Partager l'écran Enregistrer Fin

- 1'15 : XVIIe siècle Loi de Boyle Mariotte : Dispositif de Boyle mariotte. Air 20 degré. Possibilité de faire varier le volume. Température thermostat. Loi de mariotte. Aspect expérimental. **Quels sont les limites de cette expérience ? Loi phénoménologique.** 4'50 Van Der Waals. I- Comment on construit ces fonctions d'états avec les diagrammes thermodynamiques. II- **Limites du modèles.**
- **Isothermes d'andrews : Ecart avec modèle du GP et Gaz réel. Le gaz réel a pression inférieur aux GP. Aux faibles dilutions, écart négligeable.**
- **7'53 : Amagat. Palier (?). Minimum courbe de boyle. Haute température et faible pression (favorise le GP)**
- **9'50 PV/nRT : numériquement si on a un GP ou pas. Si z=1 FACTEUR DE COMPRESSIBILITE**
- **Courbes indépendantes de la nature du gaz.**
- **12'26 Ecart modèle gaz parfait /gaz réel : par diagramme mais pas que... Si on dispose des équations d'état et capacité calorifique, on peut remonter à l'entropie. ( ???)**
- **13'21 : Van der Waals : Gaz prend en compte le volume. V-> V-nb Idée2 : Interaction entre molécule. Correction de la pression. Autant de pair de molécule N^2**
- **15'04 : Calcul** La capacité calorifique à volume constant ne dépend pas de la température. Interprétation que la prise en compte des interactions permet de modéliser des gaz réels.
- **18'00 : Vérifier** en quoi les corrections de VDW semble mieux suivre les courbes expérimentales. Amagat on peut remonter aux paramètres a et b à partir des point critiques.
- **19'26 : Limites du modèle de Van Der Waals**
- **20'30 : Autre approche de corrections viriel. V-> lorsque p->0. On montre que z peu se mettre sous cette forme.**
- **21'41 : Autre approche d'étude des gaz parfait par la détente. Détente à énergie interne constante ; Joule Gay lussac. Pour un GP, pas de variation de température. Diminution de température pour VDW. Joule Thomson : Gaz parfait -> pas d'abaissement de température.**
- **23'43 : Fonder le modèle du Gaz parfait : Considérer gaz si énergie cinétique > Epi ; action > hbarre et si l'énergie potentielle d'interaction est négligeable. Validité de la description classique. Comment expression de l'énergie potentiel quand**
- **28'41 : On admet les distributions de maxwell déjà démontré. On peut trouver la loi des gaz parfait. La température cinétique** coincide avec la température thermodynamique.

- **33'44 : On retrouve l'équation d'état des gaz parfaits : Par une approche statistique.**
- **39'41 : L'aspect historique et expérimental. Travailler l'aspect phys stat. Ne pas parler des détente. Clapeyron, Amagat= Compressibilité. Parler que compressibilité.**
- 42'07 : Gaz parfait. Avez-vous besoin de toute la thermodynamique pour faire la leçon ? On a juste vu le premier principe. On a peut être besoin du 2<sup>nd</sup> principe mais faire une pirouette.
- 45'05 : On a un thermostat. Pour mariotte. Il y a des échanges de chaleur pour maintenir T constant.
- 45'49. On a trop vite sur R. C'est une constante universelle. R ne dépend pas de la nature des gaz !  $PV=nRT$  veut pas dire qu'on a un gaz parfait. Il faut d'autres conditions == Lois de joule etc. Conditions nécessaires.
- 47'26 : Patrick Puzo (?). Courbe 47'53.
- 48.31. Si Z vaut 0.7. On voit tout de suite qu'on a 30%.
- 49'55 : présentation heuristique historique. Il faut donner les unités. De a.
- 51'23 : Approximation sur la fonction de partition. On trouve que a est l'intégrale de l'énergie sur R ( ??? ) moyenne des interactions de van der Waals. On doit dire en 30 seconde. Relier *epsilon* à a 55'00. Sigma rayon des particules. Exposant 12. Il n'a pas de fondement théorique. Lennard-Jones. Terme répulsif pour rejeter l'exclusion de Pauli. Pour les calculs c'était plus simple.
- **57'09. b=volume exclu. R devrait être D. Il manque un  $\frac{1}{2}$  à cause du comptage des paires. Il y a un facteur 4 !!**
- **59'19 : On peut négliger le 1 devant N.**
- **1 :02 L'énergie augmente si j'éloigne les particules.**
- **1 :03 : Transition liquide-vapeur : Etat métastable et état stable.** La partie E C est interdite thermodynamiquement. La pression augmente avec le volume. Relié au coefficient  $-1/VdV/dP$ . Doit toujours être positif. On peut montrer avec la phys stat que ce coefficient doit être positif. Grand succès de l'équation de Van Der Waals. Le liquide n'est autre qu'un gaz avec des interactions plus faibles.
- **1 :08. B positif Négatif. Viriel** Terme par terme on peut faire des graphes. Comment on fait ? 1'10. La meilleure modélisation des gaz réels est le viriel. Il existe des formules Starnam Kaling Au lieu d'avoir une série, on a une fraction rationnelle. Il faut absolument parler du viriel. Van der Waals est bon pédagogiquement. Mais pas expé 1'11. Parler du changement de signe pour B !!! Il faut garder ce transparent.
- Van der Waals : On peut calculer a et b à partir des diagrammes. Ce n'est pas bon près de la transition de phase.
- On s'en fout qu'on peut relier les coefficients. La discussion essentielle est sur le signe de B. Le premier terme correspond aux interaction à 2 corps, le 2<sup>e</sup> terme à 3 corps. Le second terme est négligeable.  $1/V_m$  est la concentration = probabilité de trouver particules à un endroit. P

=  $1/\text{Bro}$ .  $E = 1/\text{ro}^2$ . 1'17. Probabilité de trouver deux particules au même endroit. 1'18. B, C et D dépendent de la température. LE VIRIEL EST IMPORTANT !!

- Choix entre détente et diagramme.
- Validité de la description classique : Aspect quantique : gaz d'hélium ou gaz d'électron. En plus, il faut prendre la statistique quantique.
- Distribution canonique, normée, juste la présenter
- 1'27 : Principe ergodique. Temps de relaxation.
- 1'31 : Mieux introduire le facteur de boltzmann, normalisation. On présente l'origine de la formule. Il manque peut être le vecteur.
- 1'32 : Il faut mettre des barres car ce sont des moyennes.
- 1'33 : Calcul de la pression.
- 1'34 : Constatation expérimentale  $pV=nRT$ . Un modèle cinétique donne  $pV=nRT$ . Cette température absolue c'est la même que la moyenne de la valeur de l'énergie cinétique ; On relie un modèle microscopique. Définition thermo : On retrouve le même T que dans la loi  $pV=nRT$ .
- 1'36 : Energie cinétique de translation. La molécule n'a pas de degré de liberté interne. Mais les autres molécules peuvent avoir d'autres degré de liberté.
- 1'38 : C'est le produit de 3 exponentielles, c'est pour cela qu'on a le 3. Pas convaincu. Mais citer la règle d'équipartition. On l'a montré si on admet la statistique de Boltzmann.
- Polyatomique rigide : rotation. Non rigide : vibration. Montrer courbe des capacités.
- Température de vibration ne se voient pas à température ambiante.
- Attention 1'45. Facile d'obtenir  $PV=nRT$  avec une énergie libre.
- **Quels sont les modes de vibrations, rotations, translations : Gaz parfait d'électron.**
- **1 :48 : Hélium a 2 points critiques.**