

LP 11 : Gaz réels, gaz parfait

Bibliographie : BFR Thermodynamique [1]

Diu Thermodynamique [2]

Perez Thermodynamique, troisième édition [3]

Référence Prépa, Tec&doc PCSI (ou MPSI/PTSI, chapitres identiques sur ce thème) [4]

A) Le modèle du gaz parfait

a) Une approche intuitive de $PV = nRT$

([1] et [2] pour l'évolution de la capacité calorifique molaire à volume constant en fonction de P)

Quand la pression tend vers 0 (typiquement $P < 2$ bars) ou que le volume tend vers l'infini, les gaz réels tendent à se comporter de telle sorte que $PV = nRT$

Loi de Boyle-Mariotte (1660) : à T fixée, $PV = \text{cste}$

Loi de Charles (1795) à V fixé, P est proportionnel à T

Loi de Gay-Lussac (1802) : à P fixée, V est proportionnel à T

Loi d'Avogadro (1811) : 2 gaz avec mêmes P, T et V ont même n

En compilant tous les résultats précédents, on conclut expérimentalement à ce qui deviendra plus tard l'équation d'état des gaz parfaits $PV = nRT$.

Cependant, on ne comprend pas d'où vient précisément cette relation, il y a donc une nécessité d'introduire un modèle microscopique afin de retrouver proprement cette relation.

b) Définition d'un gaz parfait [2]

Les particules du gaz sont modélisées par des sphères dures de diamètre négligeable devant la distance qui les séparent -> V tend vers l'infini

Energie potentielle d'interaction nulle entre les particules. On autorise néanmoins les chocs élastiques (interaction à très courte portée).

On se place dans une situation de chaos moléculaire à l'équilibre, ce qui signifie que les vecteurs position et quantité de mouvement des particules sont distribués au hasard.

c) Hypothèses statistiques [2]

On suppose l'uniformité de la répartition des molécules. Leur concentration $n = N/V$ est ainsi la même en tout point du volume du gaz.

On se place à l'équilibre thermodynamique

La théorie classique s'applique, en effet la distance moyenne entre particule est environ de 10 \AA puisqu'une mole de gaz occupe un volume de 22,4 L à pression et température standards. Dans le

même temps, la longueur d'onde de de Broglie est de l'ordre de 1 \AA si on considère un gaz composé d'hélium. Ce cas correspond à la valeur maximale de la longueur d'onde de de Broglie puisque cette dernière est une fonction décroissante de la masse atomique :

$$\lambda_{DB} = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} < 10 \text{ \AA}$$

B) Grandeurs macroscopiques et équation d'état du gaz parfait

a) La pression cinétique P_c

La démonstration de l'expression de la pression cinétique est réalisée en exercice dans le [4] et dans le [3]

On arrive à la relation $P_c = \frac{mn^*\langle v^2 \rangle}{3}$

Avec $v_q = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ la vitesse quadratique moyenne et n^* la densité volumique de particules

b) La température cinétique T_c

On considère deux compartiments A et B en contact via une paroi diathermane et tels que les particules contenues dans A ont une énergie cinétique moyenne plus importante que les particules contenues dans le compartiment B. Les particules situées dans A vont percuter avec une vitesse plus importante la paroi que celles situées en B et vont transférer de la quantité de mouvement aux particules en B via la paroi jusqu'à ce que la température dans les deux compartiments soit égale. On atteint alors l'équilibre et les particules de A et de B ont la même vitesse quadratique moyenne. L'énergie cinétique moyenne joue ainsi le même rôle que la température. On peut donc définir cette énergie cinétique par particule, proportionnelle à la température :

$$\langle e_c \rangle = \frac{3kT}{2} = \frac{m\langle v^2 \rangle}{2}$$

Avec k la constante de Boltzmann

c) Equation d'état du gaz parfait [4]

On vient de voir :

$$P_c = \frac{mn^*\langle v^2 \rangle}{3} \quad \text{et} \quad \langle e_c \rangle = \frac{3kT}{2} = \frac{m\langle v^2 \rangle}{2}$$

D'où :

$$P_c = \frac{mn^*\langle v^2 \rangle}{3} = \frac{2n^*\langle e_c \rangle}{3} = n^*kT_c$$

Ainsi :

$$P_c V = n^* V k T_c = N k T_c = n N_A k T_c = n R T_c$$

Où on a posé $N_A k = R$ la constante des gaz parfaits et $n^* = \frac{nN_A}{V}$ pour passer d'une variable microscopique à une variable macroscopique.

On retrouve l'équation d'état du gaz parfait :

$$P_c V = nRT_c$$

(Expérience avec le radiomètre de Crookes pour montrer que température et pression sont liées)

d) Energie interne U [4]

U correspond à la somme de l'énergie cinétique moyenne et de l'énergie potentielle d'interaction moyenne de toutes les particules du gaz, ce qui se réduit à la seule énergie cinétique au vu des hypothèses du gaz parfait :

$$U = \langle E_c \rangle + \langle E_p \rangle = \langle E_c \rangle$$

$$U = N \langle e_c \rangle = N \frac{3}{2} kT_c = \frac{3}{2} nRT_c$$

Or cela n'est vrai que pour un gaz monoatomique car dans ce cas $\langle E_c \rangle = \langle E_c \rangle_{translation}$

Pour un gaz parfait polyatomique, il va falloir prendre aussi en considération la contribution de l'énergie cinétique moyenne de rotation, à partir d'une certaine température T, et celle de vibration à partir d'une certaine température T :

$$\langle E_c \rangle = \langle E_c \rangle_{translation} + \langle E_c \rangle_{rotation} + \langle E_c \rangle_{vibration}$$

Sachant que la contribution de chaque terme est de $\frac{1}{2} kT_c$ par degré de liberté quadratique, on a dans le cas du dihydrogène gazeux :

Pour $T_c < 60 K$:

$$\langle E_c \rangle = \langle E_c \rangle_{translation}$$

$$U = \frac{3}{2} nRT_c$$

Pour $60 K < T_c < 7000 K$:

$$\langle E_c \rangle = \langle E_c \rangle_{translation} + \langle E_c \rangle_{rotation}$$

$$U = \frac{5}{2} nRT_c$$

Pour $T_c > 7000 K$:

$$\langle E_c \rangle = \langle E_c \rangle_{translation} + \langle E_c \rangle_{rotation} + \langle E_c \rangle_{vibration}$$

$$U = \frac{7}{2} nRT_c$$

Ce dernier cas correspondant à trois degrés de liberté de translation, deux degrés de liberté de rotation et un degré de liberté de vibration (composé de deux termes quadratiques) pour un total de six degrés de liberté.

e) Distribution des vitesses de Maxwell [1] [3] [4]

L'expression de la densité de probabilité de la norme de la vitesse est la suivante :

$$P_v(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT_c}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT_c}\right)$$

Or nous avons vu précédemment que :

$$\frac{3kT}{2} = \frac{m\langle v^2 \rangle}{2} \text{ et } v_q = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT_c}{m}}$$

Nous pouvons retrouver ce résultat avec l'expression de la densité de probabilité :

$$v_q^2 = \int_0^{\infty} v^2 P_v(v) dv = \frac{3kT_c}{m}$$

On trouve parfois dans la littérature deux autres vitesses obtenues à partir de l'expression de la distribution des vitesses :

La vitesse moyenne v_m :

$$v_m = \int_0^{\infty} v P_v(v) dv = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} v_q = 0,921 v_q$$

Et la vitesse la plus probable v_p , définie telle que :

$$\frac{dP_v(v)}{dv} = 0 \text{ d'où } v_p = \sqrt{\frac{2}{3}} v_q = 0,816 v_q$$

Ainsi, v_p correspond au maximum de la courbe pour une température et un gaz fixés.

On remarque que v_p et v_m sont proches de v_q et en principe, on n'utilise que cette dernière.

À 300 K, la vitesse quadratique moyenne est d'environ 2000 m/s pour le dihydrogène alors qu'elle est d'environ 500 m/s pour le dioxygène ou le dioxyde de carbone

Ces valeurs peuvent être comparées à v , la vitesse de libération d'une planète :

$$v = \sqrt{\frac{2GM}{r}} \text{ où } M \text{ est la masse de la planète et } r \text{ son rayon}$$

$$v_{Terre} = 11 \text{ km/s}$$

$$v_{Jupiter} = 60 \text{ km/s}$$

$$v_{Terre} = 600 \text{ km/s}$$

On remarque, au vu du résultat précédent, que les gaz composés de particules plus légères, notamment le dihydrogène et l'hélium, vont pouvoir échapper plus facilement à l'attraction terrestre qu'à celle de Jupiter par exemple. Cela explique en partie pourquoi, les proportions de dihydrogène et d'hélium sont plus faibles que celle de dioxygène et de diazote sur Terre. Néanmoins, il existe d'autres phénomènes géologiques qui permettent de renouveler le dioxygène de l'air, comme le volcanisme et la photosynthèse et donc on ne peut pas considérer que cela est uniquement dû à la vitesse des particules du gaz

On peut trouver dans [3] la description d'une expérience qui permet de remonter à la distribution des vitesses de Maxwell.

C) Vers les gaz réels

a) Les limites du gaz parfait [2]

L'absence d'interactions entre les particules ne rend pas compte de la réalité, du moins à haute pression (> 10 bars). On trouvera dans [2] un graphe qui montre l'évolution de $C_{v,m}$ en fonction de la pression, jusqu'à 100 bars. On peut néanmoins remarquer que pour de nombreux gaz, l'écart de $C_{v,m}$ par rapport à la valeur attendue est de moins de 10 % jusqu'à 100 bars.

b) Le modèle de Van der Waals [1] [3] [4]

En s'appuyant tout d'abord sur un modèle de sphères dures puis en prenant en compte un potentiel de Lennard-Jones, on peut remonter à l'équation proposée par Van der Waals :

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

Où a et b sont des constantes strictement positives, dépendantes de la nature du gaz. Ces valeurs peuvent être trouvées dans [1] pour divers gaz. On remarque que, comme les valeurs sont différentes pour chaque gaz, on parle désormais de gaz réels (au pluriel) alors que gaz parfait était au singulier du fait de l'existence d'un seul modèle, valable pour plusieurs gaz.

c) Le covolume b

Le volume accessible à l'ensemble du gaz ne peut pas être infiniment faible, il est limité par le volume des particules. Ici, b est sensiblement égal au volume d'une particule du gaz considéré. On en déduit que le volume d'une mole de particules s'écrit nb et que le terme de volume corrigé dans le modèle de Van der Waals est $(V - nb)$.

d) Le terme correctif de pression a

En reprenant le modèle des particules de gaz percutant la paroi et conduisant ainsi à la pression, on remarque que toutes les particules n'ont pas le même environnement. Celles situées proches de la paroi vont être attirées par les autres particules vers le centre de la boîte. A contrario, celles situées à l'intérieur de la boîte sont entourées par des densités de particules identiques dans toutes les

directions. On voit ainsi que la pression sur la paroi est plus faible que celle théoriquement prédite avec le modèle du gaz parfait. Il s'ensuit que l'on retranche au terme de pression due aux collisions sur la paroi une pression interne qui est proportionnelle au nombre de collisions sur la paroi donc proportionnelle au nombre de molécules par unité de volume $\frac{n}{V}$. Cette pression interne est également fonction de l'énergie d'interaction entre les particules du gaz qui évolue aussi comme $\frac{n}{V}$. On en conclut que la pression à retirer est de la forme $\frac{an^2}{V^2}$

Les deux derniers paragraphes permettent de comprendre l'expression des paramètres a et b de la formule de Van der Waals :

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