

# LP 11 : Gaz Réels, Gaz Parfaits

Niveau : licence

Prérequis : Gaz Parfait (Lycée), Interaction de VdW, Mécanique classique

Introduction : Gaz = Etat de la matière. Compressible, Molécules interagissent peu, occupe tout le volume

## I - Le modèle du Gaz Parfait

- a) Hypothèses
- b) Equation d'état et pression cinétique.

[https://www.pccl.fr/physique\\_chimie\\_college\\_lycee/quatrieme/chimie/air\\_pression.htm](https://www.pccl.fr/physique_chimie_college_lycee/quatrieme/chimie/air_pression.htm)

- c) . Équirépartition de l'énergie

## II - Limite du modèle et comportement des gaz réels

Diapo évolution PV/T pour gaz de l'atmosphère. Variation faible (6%)

- a) Énergétique
- b) Isotherme d'Andrew
- c) Diagramme d'Amagat

## III - Différents modèles de gaz réels

- a) Développement du Viriel
- b) Modèle de Van der Waals
- c) Isothermes et limites de VdW

BIBILIO:

- Perez Thermodynamique. Il existe une version résumé, Introduction à la thermodynamique, de Perez aussi, qui peut être bien pour se mettre dedans.
- Théorie cinétique Gaz et Plasma, par Chéron
- Leçon faite l'an passé à Rennes (dispo sur le site).

# LP 11 : Gaz Réels, Gaz Parfaits

- Niveau: Licence • Pré-requis: Gaz parfait (lycée), Interac° VdW, méca class.

Introduction: Gaz 1 des 4 phases habituelle (Sol, Liq., plasma). Importance atmosphère.  
Tend à occuper tout l'espace disponible: Faiblement lié entre eux.  
Compressible

## I - le modèle du gaz parfait

Revenons sur ce modèle et précisons le

### a) Hypothèses (Elles sont au nombre de 2)

GP Def

- Atomes considéré comme ponctuels ( $a \ll \lambda$ )
- On considère qu'il n'y a pas d'interactions entre eux, mis à part choc.  
⇒ Énergie purement cinétique ( $E_c = \frac{1}{2}mv^2$  si monoatomique)

Pour faciliter l'étude qui va suivre, on va rajouter quelques hypothèses statistiques, proposées par Maxwell.

Hypothèses stat.

- molécules réparties uniformément
- Isotropie des vitesses = direc° équi probable,  $\|\vec{v}\| = v$
- Indépendance des composantes de la vitesse  
 $v = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$  et direc° équi probables
- Moy temp = moy spa
- Collision sont oubliés corrél.

### b) Équation d'état et pression cinétique

Loi des G.P:  $PV = nRT$

- où  $P$  est la pression
- $V$  est le volume
- $n$  le nombre de mol
- $T$  la température
- $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$n = \frac{N}{N_A}$ ,  $R = R_B N_A$

$PV = NR_B T$   
nb d'atome

$n^* = \frac{N}{V} \text{ atome/m}^3$   
 $P = n^* R_B T$

• Précisons un peu cette notion de pression : Animation internet

→ Def  $\underline{d\vec{F}_{\text{gaz}/\text{paroi}}} = -P d\vec{S}$  → Molécules cedent  $\vec{p}$

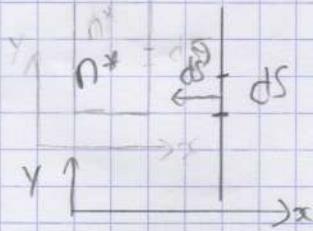
Par un étudiant :

Cadre : • monoatomique parfait

• Seulement 6 direc° possibles :  $\pm x; \pm y; \pm z$

• Chaque molécule se déplace à  $v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$  (Homogène) noy de con. sig.

• Isotropie →  $v_x = v_y = v_z$ , et proba de  $\frac{1}{6}$



① Quel force exercée par 1 molécule ? (Qui frappe pendant dt)

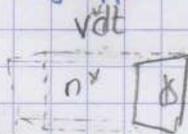
→ Avant le choc,  $\vec{p}_{\text{av}} = m v^* \cdot \vec{u}_x$  Choc élastique :  $\vec{p}_{\text{apr}} = -m v^* \cdot \vec{u}_x$

PFD :  $\frac{d\vec{p}}{dt} = \sum \vec{F}_{\text{ext}} \Leftrightarrow m \frac{\vec{p}_{\text{apr}} - \vec{p}_{\text{av}}}{dt} = d\vec{F}_{\text{paroi} \rightarrow \text{mol}}$

3ème loi de Newton :  $d\vec{F}_{\text{mol} \rightarrow \text{paroi}} = -d\vec{F}_{\text{paroi} \rightarrow \text{mol}}$  donc  
(Action-réaction)

$$|d\vec{F}_{\text{mol} \rightarrow \text{paroi}}| = \left| \frac{\vec{p}_{\text{av}} - \vec{p}_{\text{apr}}}{dt} \right| = \frac{2m v^*}{dt}$$

② Combien de molécules frappent dS pendant dt ?



Seulement  $\frac{1}{6}$  va réellement frapper donc  $\frac{1}{6} dS v^* n^* dt = N_{\text{grap}}$

On fait le produit :  $d\vec{F}_{\text{tot}} = \frac{1}{3} m n^* v^{*2} d\vec{S}$

$$P^* = \frac{m n^* v^{*2}}{3} \quad \text{Pression cinétique} \quad \text{GP monoatomique}$$

Rq : - On obtient exactement le même résultat avec distribu° continue de vitesse

Intéressons nous maintenant à l'énergie.

### c) Théorème d'équipartition de l'énergie

On a vu que GP  $\rightarrow$  Énergie purement cinétique par hypothèse

$$U_{tot} \cong N \frac{mv^{*2}}{2} = n^* V \frac{mv^{*2}}{2}$$

Or par définition de la pression cinétique,  $mn^*v^{*2} = 3P^*$

$$U_{tot} = \frac{3}{2} VP^* \quad \text{or } P^*V = N^* R_B T \text{ (loi des gaz parfaits):}$$

$$\boxed{U_{tot} = N \times \frac{3}{2} R_B T} \quad \rightarrow \quad \overset{\text{détaillé } (+)}{U_{\text{moléc.}} = \frac{3}{2} R_B T} \quad \text{en J/molécule}$$

GP Monatomique

Cas général :

$$\boxed{U_{\text{moléc.}} = \beta \times \frac{1}{2} R_B T} \quad \text{où } \beta \equiv \text{nombre de degré de liberté}$$

Degré de liberté

• Rq :  $\rightarrow$  On retrouve bien  $dU = C_v dT$  loi de Joule

Exemple : Calcul de la vitesse des molécules dans l'air à T ambiante

$\rightarrow$  Diatomique :  $U = \frac{5}{2} R_B (300 \text{ K}) = \frac{5}{2} \times 1,38 \cdot 10^{-23} \times 300$

$$U = \frac{1}{2} m v^{*2} = \frac{5}{2} R_B T \quad \rightarrow \quad v^* = \sqrt{\frac{5R_B T}{m}}$$

•  $O_2$  :  $m \approx \frac{32 \cdot 10^{-3}}{6,022 \cdot 10^{23}} \quad \rightarrow \quad v^* \approx 624 \text{ m/s}$

•  $N_2$  :  $m \approx \frac{28 \cdot 10^{-3}}{6,022 \cdot 10^{23}} \quad \rightarrow \quad v^* \approx 667 \text{ m/s}$

$\hookrightarrow$  certains de m/s.

## II - Limite du modèle et comportement des gaz réels

On a parlé jusqu'ici des gaz parfaits, un modèle qui peut paraître très approximatif. est-ce bien raisonnable ?

Diagramme  $PV/T$  en fonc° de  $T$

• Pour un gaz parfait, on doit avoir  $\frac{PV}{T} = R$  donc qui est censé être une constante.

On remarque : • À pression nulle, tous les gaz ont le même comportement

• À basse pression, on reste proche du modèle. Pour des pressions de 100 atmosphères, seulement un écart de 6%, ce qui est acceptable

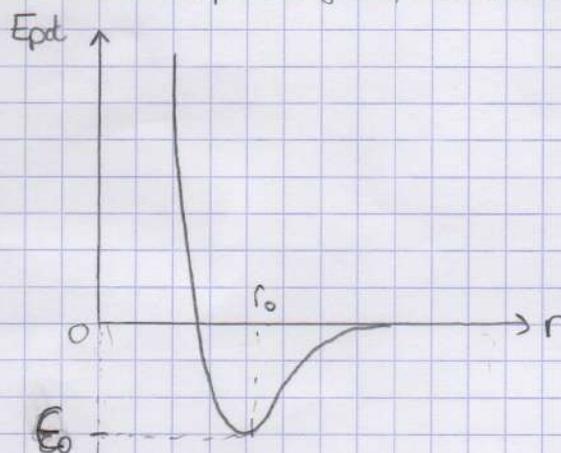
→ à haute pression, on s'écarte du modèle. D'autres phénomènes se expliquent pas

### a) Énergétique

Grosse Hyp. gaz parfait → pas d'interaction. Hypothèse à discuter ?

Diapo (ou faire) schéma énergie potentielle.

Précision que c'est vdW



Entre 2 molécules

(Dir, Thermo, p 241 :)

On veut un ordre de grandeur de l'énergie totale que cela représente par un gaz

On considère qu'une molécule n'interagit avec une autre seulement si elle se situe à une distance de  $r_0$ . On en a donc environ

$$N_{int} = \underbrace{\frac{n N_A}{V}}_{n^*} \times \frac{4}{3} \pi r_0^3, \text{ donc } E_{int} = \epsilon_0 N_{int}$$

$$\text{et donc au final } E_{pot} = \frac{1}{2} n N_A E_{int}$$

On a vu avant que  $E_c = N \frac{3}{2} R_0 T = \frac{3}{2} n \cdot RT$  <sup>nb de moles</sup>

On veut (GP):  $E_c \gg E_p$  soit (sans les facteurs numériques)

$$RT \gg N a_0 n^* r_0^3$$

Application: Atmosphère <sup>P<sub>0</sub> ≈ 10<sup>5</sup> Pa</sup>,  $E_0 \approx 10^{-2}$  eV et  $r_0 \approx 10^{-9}$  nm,  $n^* \sim 10^{25}$

$$\frac{RT}{N a_0 n^* r_0^3} \approx 1000 \rightarrow \text{Approx des gaz parfaits justifiée!}$$

Mais peut devenir faux si  $T \downarrow$  ou si  $P \uparrow$  (donc  $n^* \uparrow$ )

## 2) Isotherme d'Andrew (P = f(V))

Consiste à tracer l'évolution de P en f<sup>o</sup> de V. GP, on avait:

$$\text{Diapo ; } P = \frac{nRT}{V}$$

Mais l'expérience montre qu'il y a des transitions de phase, et on a:

Diapo isotherme d'Andrew

→ Le modèle GP n'explique pas les transitions de phase. On a:

- Des paliers de changement d'état
- Au delà du point critique, plus de distinction liquide/gaz ⇒ fluide

2 courbes, courbe d'ébulli<sup>o</sup>, courbe de rosée, coexistence liq. gaz

→ Le modèle du GP n'est pas du tout adapté près d'une transition de phase, qui feront l'objet d'une façon ultérieure.

## 3) Diagramme d'Amagat

Diapo diagramme d'Amagat

⇒ Nécessité d'avoir d'autres modèles (plus pratique que les courbes)

### III - Différents modèles de gaz réels

#### a) Équation du viriel

On a vu que  $P$  faible ou  $n$  faible  $\approx GP \rightarrow$  Développement limité

$$\begin{aligned} 2 \text{ possibles : } pV &= nRT \left( 1 + B(T) \frac{n}{V} + C(T) \left( \frac{n}{V} \right)^2 + \dots \right) \\ &= nRT \left( 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + \dots \right) \end{aligned}$$

On détermine ces coefficients expérimentalement. Ces corrections sont souvent faibles, on peut alors garder les 2 premiers termes.

Rq : Introduits empiriquement, mais traduisent des interac<sup>o</sup> moléculaires

#### b) Modèle de VdW

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

$a, b$  caractéristiques du gaz

• Terme de pression  $\frac{n^2 a}{V}$  : Provient de l'attrac<sup>o</sup> entre molécule

Diapo pression moléculaire

Pression GP  $>$  Pression gaz réel :  $+ \frac{n^2 a}{V}$  avec  $a > 0$

• Terme de volume : Si molécules trop proches, répulsion  $\equiv$  volume non accessible, terme de covolume  $V - nb$  avec  $b > 0$

Diapo volume tabulé.

$\leftarrow$  c) Isothermes VdW et limites

• Que donne les isothermes ?

Diapo isotherme

- Apparition du point critique
- Partie IJ pas de sens.
- On peut même calculer le palier de changement d'état

Limites : - D'après ce modèle,  $C_v(T)$ , or  $C_v(T, V_m)$  en réalité (Diapo CO<sub>2</sub>)

- VdW :  $Z_c = \frac{P_c V_{m,c}}{R T_c} = 0,375$ , en réalité dépend du gaz