

LP11 - Gaz réels, gaz parfaits

Clément (de la Salle et Colléaux)

8 juin 2020

Niveau : L2

Bibliographie

⚡ <i>Thermodynamique</i> , BFR	→	Bonne base
⚡ <i>Thermodynamique</i> , Pérez	→	Compléments
⚡ <i>Thermodynamique</i> , DGLR	→	Compléments
⚡ <i>Physique tout-en-un MPSI - PCSI - PTSI 3e édition</i> , Sanz	→	Ancien programme, couverture verte et bleue
⚡ <i>Thermodynamique MPSI PCSI PTSI</i> ,	→	
⚡ <i>Physique Statistique</i> , DGLR	→	

Prérequis

- Mécanique du point
- Grandeurs thermo (énergies et capacités)

Expériences



Table des matières

Table des matières	1
1 Gaz parfaits	2
1.1 Équation d'état empirique	2
1.2 Modèle	3
1.2.1 Hypothèses	3
1.2.2 Pression et température cinétiques	4
1.3 Aspects énergétiques	5
1.4 Gaz parfait diatomique?	6
2 Limites de ce modèle	6
2.1 Interactions entre les atomes	6
2.2 Limites quantiques	8
2.3 Contradictions avec l'expérience	9
3 Gaz réels	10
3.1 Gaz de Van der Waals	10
3.1.1 Correction du volume	10
3.1.2 Correction de la pression	10
3.2 Transition de phase	11

Introduction

La thermodynamique s'est très largement développée au cours du XIX^e siècle et a permis l'apparition de nombreuses technologies. Les gaz jouent un rôle fondamental dans le fonctionnement des machines thermiques, souvent utilisés (ex : moteur à explosion, frigo tec.).

Éthymologiquement, le mot "gaz" a la même racine que le mot "chaos", il paraît en effet déraisonnable de se risquer à caractériser un système contenant un très grand nombre de molécules... Et pourtant, on arrive à en donner une description macroscopique plutôt efficace (même si ses limites sont évidemment nombreuses) grâce au modèle du gaz parfait.

But

Cette leçon doit vraiment être axée sur les deux dernières parties... Le titre est passé de "Gaz parfaits, gaz réels" à "Gaz réels, gaz parfaits" !
En première partie, on peut s'attacher à souligner les problèmes posés par le modèle au fur et à mesure.

1 Gaz parfaits

1.1 Équation d'état empirique

🔗 [Page WIKIPÉDIA](#)

Pré-requis ?

Pour aller plus vite vers les gaz réels (que le jury préfère, on peut mettre la loi des gaz parfaits en pré-requis aussi...

L'étude des gaz commence dès le XVII^e siècle avec la loi de Boyle-Mariotte. Ces derniers observent que si un gaz contenu dans un volume V_1 à une pression P_1 évolue à température constante (et à quantité de matière constante) jusqu'à un volume V_2 et une pression P_2 , alors le produit de ces deux grandeurs reste constant :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = f(T, n)$$

De même, d'autres scientifiques arrivent à décrire des lois similaires. Charles énonce que

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = f(P, n)$$

Puis Gay-Lussac :

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = f(V, n)$$

Et enfin en 1811, Avogadro propose (simultanément et indépendamment d'Ampère) la loi suivante :

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} = f(P, T)$$

On peut facilement tester toutes ces équations avec notre intuition (par exemple un gaz qu'on comprime à température constante va atteindre une pression plus élevée...). En combinant toutes ces observations historiques, Clapeyron formule en 1834 la **loi de gaz parfaits** :

$$PV = nRT$$

Où $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits... On peut aussi donner cette formule sous sa forme microscopique :

$$PV = Nk_B T$$

Où $k_B = R/\mathcal{N}_A = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits.

Visualisation

On peut proposer de montrer des isothermes dans un diagramme de CLAPEYRON...
Sur GeoGebra <3

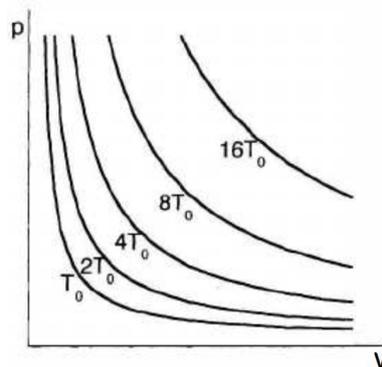


FIGURE 1.1 – Isothermes de gaz parfait dans un diagramme de CLAPEYRON

Bien évidemment, puisque les notions d'atomes et de molécules arrivent plus d'un siècle plus tard, il était impossible à l'époque de modéliser correctement un gaz. Cette loi est donc d'origine purement empirique mais on est déjà conscient qu'elle ne s'applique pas à tous les gaz (pas à haute pression notamment). Nous aujourd'hui, on est capable de proposer un modèle simple, et ainsi maîtriser les hypothèses faites et comprendre les limites du modèle.

1.2 Modèle

- ↪ Sanz p.825
- ↪ Perez, p.26
- ↪ DGLR, p.240

1.2.1 Hypothèses

Déjà on n'a pas défini chacun des termes. Pour V et n c'est plutôt simple, mais à quoi correspondent vraiment P et T ? Comment les définir? Nous allons répondre à cette question à travers un modèle simple.

Commençons par lister les hypothèses dont on va se servir :

- Le gaz est monoatomique : chaque molécule n'est constituée d'un seul atome
- Les atomes sont ponctuels et obéissent aux lois de la physique classique
- Les atomes n'interagissent pas entre eux
- La distribution des vitesses est isotrope
- Le milieu est homogène, de densité $\rho = N/V$

! Aller maintenant on s'amuse !

1.2.2 Pression et température cinétiques

▲ H-Prépa, p.23

▲ PhysStat DGLR p.358 Notamment pour le calcul exact

La pression provient de la collision des atomes sur une surface... Voici un modèle très simplifié pour appréhender les événements. On la définit ainsi :

Pression : Force qu'exerce un fluide (ici un gaz) sur une surface par unité de surface.

Considérons une petite surface dS orthogonale à l'axe x . Puisque la répartition des vitesses est aléatoire, on choisit de modéliser cette répartition ainsi : un sixième des molécules se déplacent à v suivant $+x$, un autre sixième selon $-x$ et de même pour y et z . En un temps dt , il y aura donc un nombre dN de molécules qui se cognent contre la surface :

$$dN = \frac{1}{6} \rho (v dt dS)$$

En supposant qu'elles voient toutes leur vitesse passer de $+v$ à $-v$, la variation de la quantité de mouvement totale de ces dN atomes est :

$$dp = -2mvdN = -\frac{1}{3}mv^2\rho dt dS$$

Donc la force appliquée par la surface dS sur ces atomes est

$$F_{S \rightarrow G} = \frac{dp}{dt} = -\frac{1}{3}mv^2\rho dt$$

Et d'après la troisième loi de Newton (on suppose que le système {paroi + molécules} est isolé), et par définition de la pression, la force du gaz sur dS est

$$F_{G \rightarrow S} = -F_{S \rightarrow G} = PdS$$

Donc par identification, on obtient une définition pour la **pression cinétique** :

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} mv^2$$

Quelques remarques :

- Pour retomber sur la loi des gaz parfaits, on doit définir une **température cinétique** (logique avec l'équipartition de l'énergie mais on en parle pas ici) :

$$T = \frac{mv^2}{3k_B}$$

On remarque que cette température est proportionnelle à l'énergie cinétique des atomes... Voir plus tard

- En réalité, la distribution des vitesses n'est pas si simple, selon la distribution de Maxwell-Boltzmann, la probabilité de trouver un atome allant à une vitesse située entre v et $v + dv$ est (cf. annexe pour la démo)

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

(Mettre une courbe pour que ce soit plus digérable). En calculant la valeur moyenne de la vitesse, on trouve :

$$\langle v^2 \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \implies T = \frac{m \langle v^2 \rangle}{3k_B}$$

Ce qui nous donne exactement le même résultat \blacktriangle *PhysStat DGLR p.358* .

OdG

On peut alors estimer la vitesse des particules dans un gaz :

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

— Pour H_2 , on trouve à température ambiante : $u = 1.9 \cdot 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

— Pour O_2 , on trouve à température ambiante : $u = 465 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

— Pour N_2 , on trouve à température ambiante : $u = 515 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

On n'est pas trop loin de la vitesse du son... Logique parce qu'il suffit de remplacer le 3 par un γ :

$$c = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} = \sqrt{\frac{\gamma}{3}} u \sim 0.68 u$$

Ne pas faire le lien à l'oral parce que ça n'a rien à voir et on peut se faire piéger ! Pour le son, ce sont des particules de fluide (échelle mésoscopique) qui bougent à des vitesses très faibles (de l'ordre de $10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ \blacktriangle *LP25*).

Par contre l'ordre de grandeur des vitesses permet de justifier l'**hypothèse non-relativiste**.

Le fait que la température soit proportionnelle à l'énergie cinétique des atomes, nous donne une intuition sur sa caractérisation classique. Nous allons aborder ces considérations énergétiques plus en détail...

1.3 Aspects énergétiques

\blacktriangle *Pérez p.50*

\blacktriangle *DGLR, p.255*

\blacktriangle *H-Prépa, p.33*

Puisque les atomes ne subissent aucune interaction, l'énergie totale du gaz, **appelée énergie interne**, est d'origine purement cinétique. Celle-ci correspond à la somme des énergies cinétiques de tous les atomes :

$$U = N \times \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

On retrouve alors la première loi de Joule, selon laquelle l'énergie d'un gaz parfait ne dépend que de la température. On note que l'on a aussi le **théorème d'équipartition** : pour un gaz monoatomique, il n'existe que trois degré de liberté (termes quadratiques dans le hamiltonien), en moyenne, chacun équivaut à une énergie $\frac{1}{2} k_B T$!

On remarque alors que la capacité calorifique à volume constant d'un gaz parfait est une universelle (constante et indépendante de la nature du gaz) !

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

De plus, on définit l'enthalpie comme

$$H = U + PV = C_P T$$

Donc on retrouve la relation de Mayer :

$$C_P = \frac{5}{2}nR \implies C_P - C_v = nR$$

On peut aussi utiliser le théorème d'équipartition pour généraliser à des gaz diatomiques. Leur hamiltonien contient cette fois-ci deux termes quadratique de rotation (énergie potentielle et cinétique de rotation d'origine quantique) en plus ainsi que deux termes de vibration (énergie cinétique et potentielle de vibration). Mais on observe empiriquement que ces deux stades supplémentaire ne sont atteints qu'à partir de températures seuil (foutre une courbe).

1.4 Gaz parfait diatomique ?

Si jamais on veut en parler, voir [LP44 - Capacités thermiques](#) ou [PhyStat DGLR p.332](#) ou encore [Sanz p.829](#) pour la manière de le formuler en prépa...

On a essayé de montrer au long de ce premier développement que celui-ci présentait de nombreux soucis... Nous allons revenir sur les hypothèses faites et discuter de leur validité.

2 Limites de ce modèle

[Perez, p.30](#)

2.1 Interactions entre les atomes

[Perez, p.30](#)

[PhyStat DGLR p.50](#)

Tout d'abord, la première chose à signaler est sans doute que les atomes interagissent entre eux. On peut considérer par exemple qu'il s'agit de sphères dures. Ainsi, on doit commencer à prendre en compte les chocs entre elles (animation ?).

Ces chocs sont bien sur de plus en plus nombreux si on augmente la densité N/V du gaz. Le modèle du gaz parfait sans interaction est donc d'autant plus valable pour des gaz de faible densité (donc de faible pression). Pour quantifier le nombre de collisions, on est amenés à définir une distance moyenne entre deux chocs pour un atome donné, cette longueur est nommée **libre parcours moyen**.

OdG

Degré de vide	Pression en hPa	Molécules /cm ³	Libre parcours moyen
Pression ambiante	1013	$2,7 \times 10^{19}$	68 nm
Vide relatif	300 – 1	$10^{19} - 10^{16}$	0,32 – 95 μm
Vide	$1 - 10^{-3}$	$10^{16} - 10^{13}$	0,095 – 95 mm
Vide poussé	$10^{-3} - 10^{-7}$	$10^{13} - 10^9$	9,5 cm – 0,95 km
Vide très poussé	$10^{-7} - 10^{-12}$	$10^9 - 10^4$	0,95 km – $9,5 \times 10^4$ km
Vide extrême	$< 10^{-12}$	$< 10^4$	$> 9,5 \times 10^4$ km

TABLE 1 – Quelques OdG trouvés sur WIKIPÉDIA

Typiquement le modèle de gaz parfait fonctionne pas trop mal bien pour l'air à température ambiante, puisqu'une molécule parcourt 680 fois sa propre taille avant

de subir un choc.

Distance moyenne entre deux molécules

➤ *Perez, 57-62*

Attention à ne pas confondre la distance moyenne entre deux molécules

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

Le libre parcours moyen fait intervenir la section efficace notamment ! Les ordres de grandeurs n'ont rien à voir en plus : pour la première ligne du tableau (conditions ambiantes) on trouve

$$d = 3.33 \text{ nm}$$

Longues distances

Il existe aussi des interactions à longue distance (attractives) à prendre en compte. Le potentiel d'interaction combinant la répulsion à courte distance et l'attraction à longue distance peut être modélisé par le potentiel de LENNARD-JONES :

$$V(r) = 4\epsilon_0 \left(\left(\frac{r_1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_1}{r} \right)^6 \right)$$

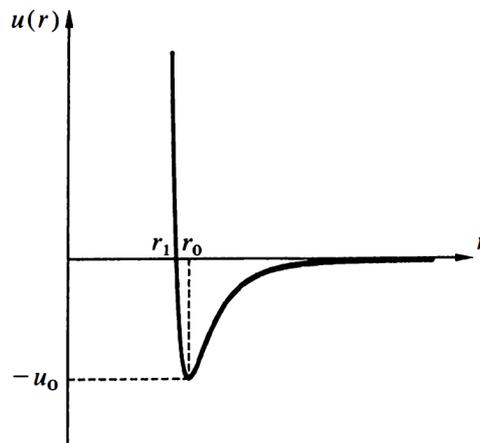


FIGURE 2.1 – Représentation schématique du potentiel de LENNARD-JONES

Celui-ci est caractérisé par deux grandeurs u_0 et r_0 .

Gaz parfait ou pas ?

➤ *PhyStat DGLR p.50*

Ainsi un autre critère pour déterminer si un gaz est parfait, est de comparer les énergies potentielles et cinétique (le gaz parfait correspondant à la limite d'un potentiel négligeable). C'est bien fait dans la ref et on arrive à un critère de comparaison des

deux termes énergétiques

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

En gros faut dire que l'énergie potentielle est en

$$U = \underbrace{\left(\begin{array}{c} \text{Nombre de} \\ \text{paires} \end{array} \right)}_{N^2/2} \underbrace{\left(\begin{array}{c} \text{Énergie moyenne} \\ \text{d'interaction d'une paire} \end{array} \right)}_{u_0 r_0^3/V}$$

Donc le rapport des énergies est

$$\frac{E_c}{U} \sim \frac{k_B T}{u_0} \frac{V}{N r_0^3}$$

Gaz	u_0/eV	$r_0/\text{Å}$
Argon	10^{-2}	3.9
Azote	$8 \cdot 10^{-3}$	4.2
Gaz carbonique	$1.7 \cdot 10^{-2}$	4.8

TABLE 2 – Quelques OdG trouvés dans [PhyStat DGLR p.51](#). Attention, on triche un peu les valeurs de u_0 sont données à différentes températures (118, 95 et 198 K respectivement)

On peut donc prendre en ordre de grandeur $u_0 = 10^{-2}$ eV et $r_0 = 4 \text{ Å}$ et la température ambiante $T = 300 \text{ K}$ et à pression ambiante ($N/V = 2.7 \cdot 10^{-25} \text{ m}^{-3}$ voir TABLE 1), on alors

$$\frac{E_c}{U} \sim 1500$$

Donc c'est ok pour négliger l'énergie potentielle!

2.2 Limites quantiques

[PhyStat DGLR p.48](#)

Tout notre développement s'est appuyé sur des considérations classiques quant aux chocs des atomes sur une surface. Il faut alors vérifier qu'on est suffisamment loin de la mécanique quantique, c'est-à-dire que la longueur d'onde thermique de de Broglie λ soit très faible devant la distance moyenne entre deux molécules d . Cette longueur d'onde correspond à la longueur d'onde de de Broglie des atomes en mouvement dans le gaz :

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Or l'énergie d'une particule quantique en mouvement sans potentiel (et dans la limite non relativiste), est

$$\begin{aligned} E &= \frac{p^2}{2m} = \frac{3}{2} k_B T \\ \implies p &= \sqrt{3mk_B T} \\ \implies \lambda &= \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}} \end{aligned}$$

On s'écarte d'autant plus de l'aspect quantique si T est suffisamment grand.

OG

- Pour H_2 à 300 K, on a $\lambda \sim 1$ et $l \sim 35$ donc c'est bon
- Mais certaines expériences sont menées à des températures très basses : gaz d'Hélium qui grimpe les murs ! On a pour He à 1 K, $\lambda = 180$ donc le gaz ne peut plus être considéré comme classique.

Sens de la comparaison

Pourquoi comparer λ à la distance moyenne et pas au libre parcourt moyen ? Parce que l'interaction entre les molécules est définie avec la distance entre les molécules... Dire que $\lambda \ll d$, c'est **oublier les phénomènes de diffraction** des particules entre elles. On peut aussi faire le raisonnement du \clubsuit *PhyStat DGLR p.48* qui consiste à comparer \hbar à la seule grandeur homogène construisible :

$$\hbar \ll mvd = \frac{\hbar}{\lambda}d \implies \lambda \ll d$$

2.3 Contradictions avec l'expérience

Mais finalement, les limites les plus évidentes qui apparaissent sont lorsque l'on confronte le modèle à certaines réalités. Voici deux phénomènes observés qui ne sont pas descriptibles en n'utilisant que le modèle d'un gaz parfait :

Les transition de phase On est jusqu'ici incapables de d'expliquer pourquoi un gaz est amené à se liquéfier en dessous d'une certaine température.

La détente de Gay-Lussac On peut montrer que la température n'évolue pas (énergie conservée et énergie ne dépend que de T), or ce n'est pas ce que l'on observe expérimentalement \clubsuit *Thermo classique DGLR p. 271* même si on arrive difficilement à atteindre le niveau de précision nécessaire. Pas trouvé d'ordre de grandeur malheureusement... En vrai on peut arriver à faire des calculs en utilisant les formules données et

$$B_2 = b - \frac{a}{RT}$$

Trouvée sur Wikipédia. Et cf. TABLE 4 pour les valeurs de a et b .

GAY-LUSSAC et VDW

Pour calculer la variation de température, il y a une autre ref sans doute plus accessible \clubsuit *Sanz p.863*

$$U = C_V T - \frac{n^2 a}{V}$$

Donc pour cette détente

$$\Delta U = 0 \implies \Delta T = \frac{n^2 a}{C_V} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) < 0$$

C'est logique que la température diminue parce que la distance entre les molécules a augmenté donc l'énergie potentielle d'interaction aussi (on se situe plus loin que r_0). Or l'énergie interne se conservant, il a fallu diminuer l'énergie cinétique des molécules ! Le travail fourni pour vaincre l'attraction des molécules provient nécessairement de la partie cinétique de l'énergie.

On est conscients dès les premières bases de notre modèle que celui-ci ne rend pas compte de toute la physique. La connaissance plus détaillée de ses limites précédemment non permet d'enrichir notre modèle... Du gaz parfait au gaz réel!

3 Gaz réels

↪ DGLR, p.242

↪ Perez, p.142

Développement du viriel

↪ DGLR, p.243 , ↪ Perez, p.143

Comme le dit si bien le DGLR, aux faibles pressions et nombres volumique de moles les écarts et comportement entre le gaz réel et le gaz parfait son faibles, ce qui motive les corrections à l'équation des GP, c'est le développement du viriel qui est donc empirique. À voir si on en parle avant VdW, ça dépend du temps qu'il nous reste.

3.1 Gaz de Van der Waals

↪ DGLR, p.244

↪ Perez, p.144

↪ H-Prépa, p.31

Le modèle le plus simple (mais tout de même redoutablement efficace) qui permet de résoudre ces problèmes est celui proposé par Van der Waals en 1873. L'équation est fermée contrairement au développement du viriel. Il apporte des correction aux termes de volume et de pression :

3.1.1 Correction du volume

↪ Perez, p.30

↪ DGLR, p.244

Si on note V_e le volume des sphères dures de rayon r_0 introduites avec la tronche du potentiel , le volume réellement disponible, sera $V - NV_e = V - nb$. Avec $b = V_e N_A$, appelé **covolume**.

3.1.2 Correction de la pression

↪ Perez, p.31 Une première justification moins convainquante

↪ Perez, p.155

↪ DGLR, p.244

↪ *PhyStat DGLR p.421 footnote (13)* Bien plus convainquant

En prenant en compte les interactions, on modifie aussi la pression : Les particules à proches de la paroi sont attirées par les autres vers l'intérieur (contrairement à celles de l'intérieur qui subissent des interactions qui se compensent par isotropie). On doit donc retrancher à la pression mesurée (sur les parois) une pression dite **interne** proportionnelle au nombre de paires d'interactions donc en $(n/V)^2$. Il faut bien retirer ce terme puisqu'il contribue à attirer les molécules vers l'intérieur et donc à diminuer les chocs sur la paroi (donc la pression mesurée).

$$\underbrace{P}_{\text{Pression mesurée}} = \underbrace{\frac{nRT}{V - nb}}_{\text{Pression cinétique}} - \underbrace{a \left(\frac{n}{V} \right)^2}_{\text{Pression interne}}$$

Ce qui nous amène à écrire l'équation d'état dite **de VAN DER WAALS** :

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

3.2 Transition de phase

⚡ *LP15 - Transitions de phase* On trace P en fonction de V et on définit. On a vu précédemment que le coefficient de compressibilité devait être positif. Mais il existe des domaines pour lequel ceci n'est pas vérifié → une seule phase n'est plus stable.

Balancer le programme Python des isothermes, signaler qu'à haut volume et basse pression, on retrouve les isothermes du gaz parfait, précédemment montrées. Constaté l'existence d'un point critique et expliquer que ce points se justifie dans la théorie de VDW :

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad V_{mc} = 3b$$

Viriel

⚡ *Wikipédia*

On peut alors faire le lien avec le développement du viriel (avec $\bar{V} = V/N$)

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \cdot \frac{1}{\bar{V}} + \frac{b^2}{\bar{V}^2} + \frac{b^3}{\bar{V}^3} + \dots$$

Point critique

fluide	$T_c(K)$	v_c (cm ³ /mole)	p_c (atm)	$p_c v_c / RT_c$
He4	5,2	57,8	2,26	0,30
Ne	44,4	41,7	26,9	0,31
H ₂	33,1	65,0	12,8	0,31
N ₂	126,1	90,1	33,5	0,29
O ₂	154,4	74,4	49,7	0,29
CH ₄	191,1	98,8	45,8	0,29
CO ₂	304,2	94,0	72,9	0,27
H ₂ O	647,4	56,3	218,3	0,23
NH ₃	405,5	72,3	111,3	0,24

TABLE 3 – Quelques valeurs de paramètres critiques trouvées dans le ⚡ *Thermo classique DGLR p.246*

OdG

On peut à partir des coordonnées du point critique, remonter à a et b pour un corps pur :

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

fluide	$a / \text{mJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$b / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
H ₂	25.0	2.69
N ₂	138	39.1
O ₂	140	32.3
CO ₂	370	43.4

TABLE 4 – Valeurs calculées de a et b à l'aide du tableau précédent.

Conclusion

Annexe

➤ *Perez, p.31*

Calcul de la distribution des vitesses de Maxwell :

On suppose que cette distribution de vitesse suit une loi de probabilité aléatoire telle que :

$$dP(v_x, v_y, v_z) = \rho(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \rho_x(v_x) \rho_y(v_y) \rho_z(v_z) dv_x dv_y dv_z$$

C'est la probabilité que la particule ait une vitesse \mathbf{v} comprise entre (v_x, v_y, v_z) et $(v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$. On a séparé les densités de probabilité suivant chaque direction car chacune d'elle est considérée indépendante. De plus, puisqu'aucun axe n'est privilégié (isotropie), ces fonctions sont les mêmes :

$$\rho = \rho_x = \rho_y = \rho_z$$

Et avec cette même hypothèse de milieu isotrope, on peut écrire :

$$\begin{aligned} dP(v_x, v_y, v_z) &= dP\left(\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}, 0, 0\right) \\ \Rightarrow \rho(v_x) \rho(v_y) \rho(v_z) &= \rho\left(\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}, 0, 0\right) \rho(0) \rho(0) \end{aligned}$$

Donc si on pose

$$f(v^2) = \frac{\rho(v)}{\rho(0)}$$

On a

$$f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x^2) f(v_y^2) f(v_z^2)$$

Donc nécessairement (avec par définition, $f(0) = 1$),

$$f(v^2) = \exp(\lambda v^2)$$

On utilise ensuite le théorème d'équipartition pour exprimer λ et $\rho(0)$ et on trouve la distribution suivante :

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

Où dP est la probabilité de trouver l'atome dans une coquille de rayon v et d'épaisseur dv , d'où le facteur géométrique de $4\pi v^2$.

Questions

Dans quels limites l'atmosphère est un gaz parfait ? Comment en convaincre un élève ?

Pour la limite quantique, dans Heisenberg comment passez vous de $\Delta x \Delta p \gg h$ à $x p \gg h$?

Comment mesurer des valeurs de rayons de sphère durs (dans la loi de VdW par exemple ou pour le libre parcours moyen), de distance d'interaction typique pour le potentiel de Lennard-Jones ?

Pourquoi l'énergie cinétique d'un gaz est environ $Nk_B T$?

Si les molécules sont ponctuelles et sans interaction, comment le gaz peut-il thermaliser ? Problème intrinsèque au gaz parfait, puisqu'on considère qu'on est à l'équilibre thermique.

Définition de la pression « cinétique » : en opposition à quoi ? Est-ce que les billes rebondissent vraiment sur la paroi ou est-ce plus compliqué ?

Ordre de grandeur du Δt intervenant dans le calcul de la pression cinétique pour estimer le nombre de chocs par unité de temps ?

Le modèle du gaz parfait est-il valable hors équilibre ?

Quelle est l'origine du théorème d'équipartition ?

Pourquoi le dernier degré de rotation d'une molécule diatomique ne rentre pas en compte dans le calcul du théorème d'équipartition ?

Dans le modèle du GP, les molécules sont considérées comme ponctuelles et sans interaction entre elles. Qu'en est-il des chocs ? Les interactions entre molécules sont considérées comme inexistantes en dehors des chocs des molécules avec la paroi.

Le modèle du gaz parfait dépend-il de la nature élastique ou inélastique de la collision ? Non, par effet statistique, le résultat ne dépend pas de la nature de la collision (Ref. J.Ph.Pérez, Thermodynamique).

Peut-on toujours appliquer la statistique de Maxwell-Boltzmann ? Elle convient pour des énergies thermiques $k_B T \gg E$.

L'hypothèse d'homogénéité de la densité moléculaire peut-elle être remise en cause ? Oui, lorsqu'un fort gradient de concentration existe, le champ électrique intervient.

Qu'est-ce que la température d'inversion de Joule-Thomson ? C'est la température au-dessus de laquelle l'expansion occasionnera une augmentation de la température, et au-dessous de laquelle elle occasionnera une diminution de la température du gaz. Pour la plupart des gaz au voisinage de la pression atmosphérique, cette température d'inversion de Joule-Thomson est relativement élevée (nettement supérieure à la température ambiante), et le gaz peut donc être refroidi sous l'effet de l'expansion. Une exception notable est l'hélium qui a une température d'inversion de 40K : obtenir de l'hélium liquide est donc bien plus difficile que de l'azote liquide par exemple.

Peut-tu préciser à quel modèle appartiennent les hypothèses présentées ? Molécules ponctuelles et sans interaction : gaz parfait. Chaos moléculaire : approche statistique de la théorie cinétique des gaz. Commencer par présenter les hypothèses de l'approche statistique.

Modèle qui justifie qu'à haute température, on doit prendre en compte de nouveaux degrés de liberté pour le cas diatomique ? Mécanique quantique qui gèle des degrés de liberté, à température ambiante c'est la rotation qui est activée.

Détails sur les interactions de Van der Waals ? En $1/r^6$, induit-induit, permanent-permanent, induit-permanent, (London, Debye..)

Comment obtenir l'équation de Vand der Waals à partir du modèle d'interactions de Van der Waals ? Théorème du viriel.

Equation d'état pour le gaz d'électrons ? Distribution de Maxwell-Boltzmann n'est plus valable. On utilise la distribution de Fermi ou de Bose-Einstein. Condensation de Bose-Einstein. A très basse température.

Comment justifier l'expression de la longueur d'onde de de Broglie ?

Meilleure définition de gaz réel ? Gaz réel : gaz qui existe dans la nature, on fait des modèles théoriques qui le décrit plus ou moins précisément.

Autres équations d'état que VdW ? Clausius

Comment trouve-t-on la pression de vapeur saturante sur le diagramme PV ? Equivalent sur le graphe énergie libre-volume ? Palier tel que les aires sont égales (méthode de Maxwell)

Limites du gaz de VdW ? Expériences qui permettent de les montrer ? Détente de Joule-Gay-Lussac.

Explications développement du viriel ?

Exemples d'utilisation des points triple et critique ? Propriétés particulières ? Physicien qui les a décrit ? Landau

Différence détente de Joule-Gay-Lussac et Joule-Thomson ?