

Chapitre 2: Théorie cinétique des gaz parfaits.

Rémy Collie

8 octobre 2014

1 Modèle d'un gaz parfait.

Un gaz est dit parfait s'il satisfait les hypothèses suivantes :

- Les molécules sont assimilées à des points matériels de taille négligeable ;
- Les seules interactions entre les molécules sont les chocs élastiques, c'est-à-dire les molécules ne s'attirent pas et ne se repoussent pas ;
- Les molécules d'un gaz se déplacent à grande vitesse (de l'ordre de $500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$). Elles subissent des collisions entre elles (108 collisions par seconde). Suite à ces collisions, les trajectoires des molécules deviennent très désordonnées : le gaz occupe tout le volume offert, et la vitesse moyenne des molécules se déplaçant suivant une vitesse donnée ne dépend pas de la direction.

2 Pression dans un gaz parfait.

À l'origine de la pression sont les chocs des molécules avec les parois du contenant. Trouvons une expression liant la pression P à la concentration n , la masse m et la vitesse v d'une molécule.

2.1 Enchaînement des calculs.

On applique la seconde loi de Newton au schéma précédent :

$$\vec{F}_{gaz} = m \cdot \vec{a} = m \cdot \frac{\Delta \vec{v}}{\Delta t} = \frac{\Delta(m \cdot \vec{v})}{\Delta t} = \frac{\Delta \vec{p}}{\Delta t} \quad (1)$$

avec $\Delta \vec{p}$ la variation de quantité de mouvement de toutes les molécules rentrant en choc avec la paroi.

Avec N_{coll} le nombre de collisions durant Δt et ΔP_1 la variation de quantité de mouvement d'une molécule :

$$P \cdot \Delta S \cdot \Delta t = N_{coll} \cdot \Delta P_1$$

2.2 Hypothèses.

- Toutes les molécules se déplacent avec la même vitesse ;
- Toutes les molécules se déplacent suivant les trois directions orthogonales \vec{x} , \vec{y} , \vec{z} dans les sens positif et négatif, c'est-à-dire qu'un sixième des molécules suit l'axe \vec{x} , un autre sixième l'axe $-\vec{x}$, et cætera.

2.3 Définition de N_{coll} .

Parmi six molécules se trouvant dans un cylindre, une seule entrera en collision sur la paroi :

$$N_{coll} = \frac{1}{6} \cdot N_{cylindre}$$

d'où par définition : $n = \frac{N_{cylindre}}{V_{cylindre}}$, et donc :

$$N_{cylindre} = n \cdot V \cdot \Delta t \cdot \Delta S$$

$$\Leftrightarrow P \cdot \Delta S \cdot \Delta t = \frac{1}{6} \cdot n \cdot v \cdot \Delta t \cdot \Delta S \cdot 2mv$$

$$\Leftrightarrow P = \frac{1}{3} \cdot n \cdot m \cdot u^2$$

avec u la vitesse quadratique moyenne définie par :

$$u = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n v_i^2}{N}}$$

avec :

- v_i vitesse de la i ème molécule
- N le nombre de molécules

3 Energie interne d'un gaz parfait monoatomique.

3.1 Relation entre U et P.

Faisons apparaître l'énergie interne dans l'expression :

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{3} \cdot n \cdot m \cdot u^2 \\ &= \frac{2}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \right) \\ &= \frac{2}{3 \cdot V} \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot m \cdot N \cdot v^2 \right) \end{aligned}$$

or ici $\frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = E$ l'énergie cinétique moyenne d'une molécule.

donc $\frac{1}{2} \cdot m \cdot N \cdot v^2 = N \cdot E = E_{cin}$ l'énergie cinétique de toutes les molécules.

d'où une forme alternative de l'équation d'état des gaz parfaits :

$$(2) \text{ dans } (1) \Rightarrow P = \frac{2U}{3V} \Rightarrow P \cdot V = \frac{2}{3} \cdot U$$

3.2 Relation entre U et T.

Comparons les deux formes différentes de la loi des gaz parfaits :

$$P \cdot V = \frac{2}{3} \cdot U \tag{2}$$

$$= \nu \cdot R \cdot T \tag{3}$$

avec $\nu = \frac{N}{N_A}$. Par l'équation (3) :

$$\begin{aligned} P \cdot V &= \frac{N}{N_A} \cdot R \cdot T \\ &= N \cdot k \cdot T \end{aligned}$$

avec $k = \frac{R}{N_A} = 1.33 \cdot 10^{-22} J \cdot K^{-1}$ la constante de Boltzmann.
 k ne dépend ni de T , ni de P , ni de la nature du gaz.

...

La température absolue T d'un gaz parfait est une mesure de l'énergie cinétique moyenne de ses molécules. La température est d'autant plus élevée que leur agitation thermique E_{cin} est grande.

Dans le cas général, la température d'une matière traduit le degré d'agitation des particules microscopiques qui la constituent.

Remarque 1 : l'équation (7) n'est valable que pour un gaz monoatomique. Pour un gaz polyatomique, $E_{polyatomique} > \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$, mais pour autant $E_{polyatomique}$ est toujours proportionnelle à $k \cdot T$.

Remarque 2 : On a la forme alternative de la loi des gaz parfaits suivante :

$$\begin{aligned} P \cdot V &= N \cdot k \cdot T \\ &= \frac{N}{V} \cdot k \cdot T \\ &= n \cdot k \cdot T \end{aligned}$$

3.3 Application : refroidissement d'un gaz par laser.

...

4 Gaz dans le champ pesanteur

Hypothèses :

- L'air est un gaz parfait
- La température est une constante du temps
- L'accélération de pesanteur g est une constante du temps.

Raisonnement :

4.1 Bilan des forces exercées sur la couche d'air.

$$\begin{aligned} F_{pressante,airBas} &= F_{pressante,airHaut} + F_{poids} \\ P(z) \cdot S &= P(z + dz) \cdot S + dM \cdot g \end{aligned}$$

$$(P(z) - P(z + dz)) \cdot S = dM \cdot g \quad (4)$$

avec la différentielle de la pression par définition :

$$dP = P(z + dz) - P(z) \quad (5)$$

donc :

$$-dP \cdot S = dM \cdot g \quad (6)$$

4.2 Masse de la couche d'air.

$dM = m \cdot N$ avec :

— m la masse d'une molécule ;

— dn le nombre de molécules dans la couche d'air.

Par définition, $m = \frac{dM}{dn}$, donc :

$$dn = m \cdot dV \quad (7)$$

avec dV le volume de la couche. Ainsi :

$$dn = n \cdot S \cdot dy \quad (8)$$

$$(8) \rightarrow (7) \Rightarrow dM = m \cdot n \cdot S \cdot dy \quad (9)$$

4.3 Concentration des molécules dans la couche.

$$(9) \rightarrow (6) \Rightarrow -dP \cdot S = m \cdot n \cdot S \cdot dy \Rightarrow dP = -m \cdot n \cdot g \cdot dy \quad (10)$$

or, on a :

$$P = n \cdot k \cdot T \Rightarrow dP = k \cdot T \cdot dn \quad (11)$$

$$(9) \rightarrow (6) \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} dn \cdot k \cdot T &= -m \cdot n \cdot g \cdot dy \\ \frac{dn}{n} &= -\frac{m \cdot g}{k \cdot T} \cdot dy \\ \int \frac{dn}{n} &= -\frac{m \cdot g}{k \cdot T} \cdot \int dy \\ \ln n &= -\frac{m \cdot g}{k \cdot T} \cdot y + \ln \lambda \quad (\lambda \in \mathbf{R}) \\ \ln \frac{n}{\lambda} &= -\frac{m \cdot g}{k \cdot T} \cdot y \\ n &= \lambda \cdot \exp \frac{-m \cdot g}{k \cdot T} \cdot y \end{aligned} \quad (12)$$

Si on connaît la concentration de l'air au niveau de la mer :

$$n(z = 0) = n_0 \quad (13)$$

$$(13) \rightarrow (11) \Rightarrow n_0 = \lambda \cdot \exp 0 = \lambda \quad (14)$$

$$(14) \rightarrow (11) \Rightarrow n(z) = n_0 \cdot \exp \frac{-m \cdot g \cdot z}{k \cdot T} \quad (15)$$

L'équation précédente nous donne la répartition de la concentration de molécules d'air en fonction de l'altitude.

4.4 Pression atmosphérique à l'altitude z .

$$\begin{aligned} P(z) &= n(z) \cdot k \cdot T \\ &= n_0 \cdot k \cdot T \cdot \exp \frac{-m \cdot g \cdot z}{k \cdot T} \\ &= P_0 \cdot \exp \frac{-m \cdot g \cdot z}{k \cdot T} \end{aligned} \quad (16)$$

La formule en (16) est appelée formule barométrique.
Application : cf Caquineau.

5 Loi de distribution de Boltzmann.

Avec le dernier paragraphe, le nombre de molécules d'air se trouvant à l'altitude z ayant l'énergie potentielle $\epsilon = m \cdot g \cdot z$ est à une constante près :

$$n = \exp\left(-\frac{m \cdot g \cdot z}{k \cdot T}\right) = \exp\left(-\frac{\epsilon}{k \cdot T}\right)$$

5.1 Spectre discret.

Suite à l'agitation thermique, l'énergie d'une particule microscopique prend l'une des valeurs ϵ_i du spectre $(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_L)$

Il est impossible de savoir exactement l'énergie d'une molécule à un instant donné, mais on peut deviner sa valeur ϵ_i avec une certaine probabilité.

La probabilité que l'énergie d'une particule donnée prenne une valeur ϵ_i du spectre discontinu $(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_L)$ est proportionnelle au facteur de Boltzmann $\exp -\frac{\epsilon_i}{k \cdot T}$

Elle est donnée par la loi de distribution de Boltzmann :

$$\Pi(\epsilon_i) = \frac{N_i}{N} = \lambda \cdot \exp -\frac{\epsilon_i}{k \cdot T} \quad (17)$$

avec :

- N_i le nombre de molécules ayant l'énergie ϵ_i ;
- $N = \sum_{i=1}^L N_i$ le nombre total de molécules.

Cette même probabilité est égale au nombre relatif (ou pourcentage) des molécules ayant l'énergie ϵ_i .

$$\begin{aligned} (18) \Leftrightarrow \sum_{i=1}^L \frac{N_i}{N} &= \sum_{i=1}^L \left(\lambda \cdot \exp -\frac{\epsilon_i}{k \cdot T} \right) \\ \frac{N}{N} = 1 &= \lambda \cdot \sum_{i=1}^L \exp -\frac{\epsilon_i}{k \cdot T} \\ \lambda &= \frac{1}{\sum_{i=1}^L \exp -\frac{\epsilon_i}{k \cdot T}} \end{aligned} \quad (18)$$

5.2 Spectre continu.

De nombreux systèmes comme les molécules d'un gaz parfait possèdent un spectre continu de l'énergie.

L'énergie d'une particule est associée à sa position x et à sa vitesse v_x . Suite à l'agitation thermique, la position x et la vitesse v_x sont déterminées qu'avec une certaine probabilité.

La probabilité que la position d'une particule donnée soit comprise entre x et $x + dx$ et que sa vitesse soit comprise entre v_x et $v_x + dv_x$ est proportionnelle au facteur de Boltzmann et à l'élément différentiel $dx \cdot dv_x$

$$\begin{aligned} d\Pi(x, v_x) &= \frac{dN(x, v_x)}{N} \\ &= \lambda \cdot \exp -\frac{\epsilon(x, v_x)}{k \cdot T} dx dv_x \end{aligned} \quad (19)$$

Cette équation est appelée distribution de Boltzmann continue dans le cas d'une dimension.

Cette même probabilité est égale au nombre relatif (pourcentage) de particules dont la position $x_i \in [x, x + dx]$ et la vitesse $v_i \in [v_x, v_x + dv_x]$.

Avec $dN(x, v_x)$ le nombre de particules telles que :

$$\begin{cases} x \in [x, x + dx] \\ v_x \in [v_x, v_x + dv_x] \end{cases}$$

on a aisément le nombre total de particules $N = \int dN$. En double-intégrant l'équation (18), on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\int dN}{N} &= \int_{x_{min}}^{x_{max}} \int_{v_{min}}^{v_{max}} \lambda \cdot e^{-\frac{\epsilon(x, v_x)}{k \cdot T}} dx dv_x \\ \frac{N}{N} = 1 &= \lambda \cdot \int_{x_{min}}^{x_{max}} \int_{v_{min}}^{v_{max}} e^{-\frac{\epsilon(x, v_x)}{k \cdot T}} dx dv_x \\ \lambda &= \frac{1}{\int_{x_{min}}^{x_{max}} \int_{v_{min}}^{v_{max}} e^{-\frac{\epsilon(x, v_x)}{k \cdot T}} dx dv_x} \end{aligned} \quad (20)$$

5.3 Application : distribution Maxwellienne des vitesses.

Avec la distribution de Boltzmann (18), (19), on peut démontrer que le pourcentage de molécules d'un gaz parfait dont la norme de vitesse $v = \|\vec{v}\|$ est comprise dans l'intervalle $[v, v + dv]$. La loi de densité de probabilité se présente alors sous la forme suivante :

$$\frac{dN(v)}{N} = \left(\frac{m}{2\pi k \cdot T} \right)^{\left(\frac{3}{2}\right)} \cdot 4\pi \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{m \cdot v^2}{2k \cdot T}} dv \quad (21)$$

6 Théorème d'équiposition de l'énergie / de Boltzmann.

Le degré de liberté d'une particule est définie comme le nombre de variables indépendantes qui détermine complètement l'état de la molécule.

Exemple : atome d'un gaz parfait.

L'énergie cinétique de l'atome est définie par v_x, v_y, v_z , ce qui lui garantit 3 degrés de liberté.

La vitesse quadratique moyenne est alors :

$$u^2 = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

avec $\langle \dots \rangle$ la vitesse moyenne, c'est-à-dire que $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \cdot u^2$.

L'énergie cinétique moyenne d'un atome est alors :

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{3}{2} \cdot k \cdot T \\ &= \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \\ &= \frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle v_z^2 \rangle \end{aligned}$$

L'énergie cinétique d'un atome d'un gaz parfait est distribuée uniformément entre les trois degrés de liberté et l'énergie moyenne attribuée à un degré de liberté est égale à : $\frac{1}{2} k \cdot T$.

Théorème de Boltzmann :

Pour tout système microscopique à la température T, l'énergie moyenne attribuée à un degré de liberté est égale à $\frac{1}{2} k \cdot T$.

7 Capacité thermique des gaz parfaits.

7.1 Définition.

La premier principe de thermodynamique pour des gaz à volume constant est donné par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \nu dU &= \delta Q_v \\ &= \nu \cdot c_v \cdot dT \\ \Rightarrow c_v &= \frac{1}{\nu} \cdot \frac{\delta Q_v}{dT} \\ &= \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \end{aligned}$$

La capacité thermique molaire à volume constant d'un gaz est définie comme la chaleur qu'on fournit à une mole de gaz pour augmenter sa température d'un Kelvin en gardant le volume constant.

Rappel : l'énergie à un un degré de liberté est égale à $\frac{1}{2} k \cdot T$.

7.2 Gaz monoatomique (He, Ar, ...).

7.2.1 Degrés de liberté.

On a v_x, v_y, v_z trois variables de translation, qui définissent trois degrés de liberté.

7.2.2 Énergie cinétique ϵ .

$$\begin{aligned}\epsilon &= 3 \cdot \frac{1}{2} kT \\ &= \frac{3}{2} kT\end{aligned}$$

7.2.3 Énergie interne U .

$$\begin{aligned}U &= N \cdot \epsilon \\ &= N \cdot \frac{3}{2} kT \\ &= \nu N_A \frac{3}{2} kT \\ &= \frac{3}{2} \nu RT\end{aligned}$$

7.2.4 Capacité thermique c_v .

$$\begin{aligned}c_v &= \frac{1}{\nu} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= \frac{1}{\nu} \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2} \nu RT \right) \\ &= \frac{1}{\nu} \frac{3}{2} \nu R \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right) \\ &= \frac{3}{2} R\end{aligned}$$

7.3 Gaz diatomique (air, O_2 , N_2).

Modèle d'une haltère :

7.3.1 Degrés de liberté.

On a v_x, v_y, v_z trois variables de translation, et ω_x, ω_z deux variables de rotation, qui définissent alors cinq degrés de liberté.

7.3.2 Énergie cinétique ϵ .

$$\begin{aligned}\epsilon &= 5 \cdot \frac{1}{2} kT \\ &= \frac{5}{2} kT\end{aligned}$$

7.3.3 Énergie interne U .

$$\begin{aligned}U &= N \cdot \epsilon \\ &= N \cdot \frac{5}{2} kT \\ &= \frac{5}{2} \nu RT\end{aligned}$$

7.3.4 Capacité thermique c_v .

$$\begin{aligned}c_v &= \frac{1}{\nu} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= \frac{1}{\nu} \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{5}{2} \nu RT \right) \\ &= \frac{5}{2} R\end{aligned}$$

7.4 Gaz tri- et polyatomique (vapeur de H_2O , CH_4).

7.4.1 Degrés de liberté.

On a v_x, v_y, v_z trois variables de translation, et $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ trois variables de rotation, qui définissent alors six degrés de liberté.

7.4.2 Énergie cinétique ϵ .

$$\begin{aligned}\epsilon &= 6 \cdot \frac{1}{2} kT \\ &= 3kT\end{aligned}$$

7.4.3 Énergie interne U .

$$\begin{aligned}U &= N \cdot \epsilon \\ &= N \cdot 3kT \\ &= 3\nu RT\end{aligned}$$

7.4.4 Capacité thermique c_v .

$$\begin{aligned}c_v &= \frac{1}{\nu} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= \frac{1}{\nu} \cdot \frac{\partial}{\partial T} (3\nu RT) \\ &= 3R\end{aligned}$$

7.5 Conclusion.

La capacité thermique molaire à volume constant d'un gaz parfait est définie par :

$$c_v = \frac{i}{2} R \quad (22)$$

avec i le nombre de degrés de liberté égal à :

- 3 si le gaz est monoatomique ;
- 5 si le gaz est diatomique ;
- 6 si le gaz est tri- ou polyatomique ;