

THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ PARFAITS

I. DESCRIPTION DU MODÈLE

1. GAZ PARFAIT MONOATOMIQUE¹

- ✗ Dans un gaz parfait monoatomique, les particules qui constituent le gaz sont des atomes qui n'interagissent pas entre eux, ils sont assimilés à des boules de billard ne subissant que des chocs élastiques (interaction de contact) : c'est le modèle des sphères dures.
- ✗ La thermalisation du système se fait grâce aux chocs. Dans le modèle des gaz parfaits (pressions évanescentes), on montrera que c'est la paroi du récipient qui contient le gaz qui assure la thermalisation. Ceci est en réalité vérifié si la distance moyenne entre deux chocs d'un atome avec les autres atomes (libre parcours moyen) est de l'ordre de grandeur (ou supérieure) aux dimensions caractéristiques du récipient :

$$\lambda \geq \sqrt[3]{V}$$

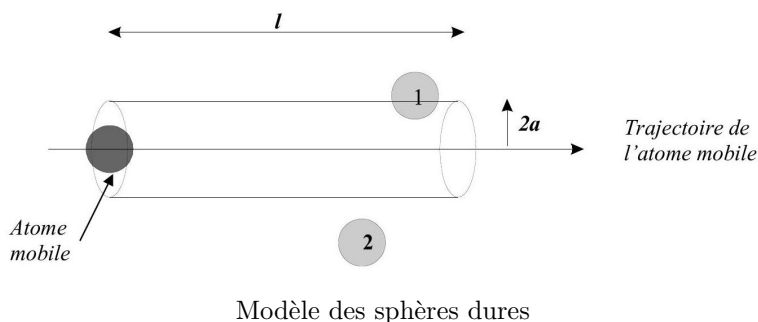
- ✗ Certains résultats issus de ce modèle, seront applicables aux gaz parfaits polyatomiques.

2. Libre parcours moyen

a. Hypothèses

- ✗ Chaque atome est modélisable par une sphère de rayon a .
- ✗ Entre deux chocs, l'atome parcourt la distance λ égale au libre parcours moyen.
- ✗ Les autres atomes sont supposés fixes.

b. Section efficace



1. On notera par la suite GPM

- ✗ L'atome mobile heurte un atome cible immobile si la trajectoire de son centre passe à une distance inférieure ou égale à la distance $2a$ du centre de la cible, c'est à dire si le centre de la cible appartient au cylindre de base de rayon $2a$ dont l'axe est confondu avec la trajectoire de l'atome mobile. Ainsi, sur la figure 1, l'atome mobile rentrera en collision avec l'atome cible 1 uniquement.
- ✗ On définit alors la section efficace de collision σ égale à la surface de la base du cylindre défini précédemment correspondant à l'aire de balayage avec possibilité de collision² :

$$\sigma = 4\pi a^2$$

c. Libre parcours moyen

- ✗ Quand l'atome mobile se déplace d'une longueur λ égale au libre parcours moyen, il subit en moyenne 1 choc. Ainsi, le cylindre défini précédemment de longueur λ doit contenir 1 seul atome cible.

$$\begin{aligned}\sigma \times \lambda \times n &= 1 \\ \lambda &= \frac{1}{\sigma n}\end{aligned}$$

- ✗ En réalité, il faut tenir compte de la vitesse des atomes cibles. On démontre alors que le libre parcours moyen vaut :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}$$

d. Ordres de grandeur

- ✗ Pour un gaz parfait, La densité moléculaire n vaut

$$n = \frac{P}{k_B T}$$

Le libre parcours moyen se met donc sous la forme :

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} P \sigma}$$

- ✗ En prenant : $a \approx 1\text{\AA}$; $T \approx 300\text{K}$, on trouve : $\lambda \approx \frac{2,5 \times 10^{-2}}{P}$. Ce qui donne, en fonction de la pression P :

P (Pa)	λ (m)
10^5	$2,5 \cdot 10^{-7}$
1	$2,5 \cdot 10^{-2}$
10^{-5}	$2,5 \cdot 10^3!!$

2. Le calcul reste valable si les atomes cibles n'ont pas le même rayon que l'atome mobile. On a alors $\sigma = \pi \times (a + a')^2$ où a' est le rayon des atomes cibles.

Libre parcours moyen en fonction de la pression à $T = 300$ K

- ✗ Ainsi, on voit que plus on se rapproche du modèle des gaz parfaits (pressions évanescentes), plus le libre parcours moyen augmente. Dans le cas d'un gaz parfait contenu dans un récipient, on voit tout de suite que c'est la paroi qui assure alors la thermalisation.
- ✗ Notons que pour que le calcul du libre parcours moyen effectué au paragraphe précédent soit valable, il faut que la distance moyenne entre deux chocs soit très grande devant les dimensions des particules qui constituent le gaz parfait. Ici, on vérifie bien que, pour les différentes pressions introduites, on a :

$$\lambda \gg a$$

- ✗ Pour avoir $\lambda \approx a$, il faudrait avoir $P \approx 2500$ Bar!! Ce qui exclut alors le modèle des gaz parfaits.

e. Temps moyen entre deux chocs.

- ✗ Le temps moyen entre deux chocs, est lié au libre parcours moyen par la relation :

$$\tau = \lambda/v_m$$

Où v_m est la vitesse moyenne d'une molécule entre deux chocs.

- ✗ L'étude de cette vitesse sera faite ultérieurement. On admettra ici que, pour une température de 300 K , on a :

Atome	v_m (m/s)
He	1260
Ne	564
Ar	399

- ✗ On en déduit alors l'ordre de grandeur du temps τ à 300 K et à la pression de 10^5 Pa :

Atome	v_m (m/s)	a (nm)	λ (μ m)	τ (ns)
He (M = 4 g/mol)	1260	0,12	0,162	12,9
Ne (M = 20 g/mol)	564	0,13	0,138	24,5
Ar(M = 40 g/mol)	399	0,15	0,104	25,9

3. Collisions

a. Chocs entre atomes

- ✗ Le modèle adopté est le modèle des sphères dures : les atomes sont assimilables à des sphères de rayon a sans interaction entre elles. Les chocs entre atomes sont élastiques.
- ✗ Le nombre de collisions est élevé : Pour un GPM dans les CUTP³, le nombre de collisions par unité de temps est :

3. CUTP : conditions usuelles de température et de pression (P = 1 atm ; T = 293 K)

$1/\tau \approx 10^9$ collisions par seconde.

- ✘ Les atomes en mouvement d'agitation incessante se transmettent de l'énergie par l'intermédiaire de collisions multiples. Pour un GP, ce transfert d'énergie est sous forme d'énergie cinétique (chocs élastiques). Tout atome qui à un instant donné posséderait une énergie cinétique très supérieure à la moyenne ne tarderait pas, après quelques collisions, à répartir sur les autres son excès. Dans cet état de chaos moléculaire, on peut caractériser un état d'équilibre macroscopique par l'énergie cinétique moyenne des atomes :

$$\langle e_c \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N e_{ci}$$

- ✘ Cette énergie cinétique moyenne, obtenue en effectuant une moyenne spatiale, est égale aussi à l'énergie cinétique moyenne d'un seul atome (on effectue alors une moyenne temporelle) :

$$\langle e_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

- ✘ On définit alors :

$v_q = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ = Vitesse quadratique moyenne des atomes qui constituent le système.

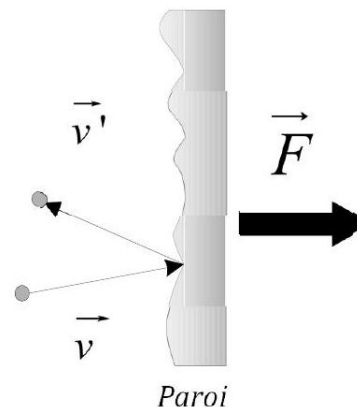
$$\Rightarrow \langle e_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m v_q^2$$

b. Chocs sur la paroi

(1) Description

- ✘ Soit un atome arrivant sur la paroi du récipient contenant le gaz. Vue de l'atome, la paroi a un profil très tourmenté :

Choc d'un atome sur la paroi :



- ✘ Prenons l'exemple du miroir d'un télescope (surface polie). Sur la documentation du constructeur, on peut lire que le miroir est poli à $\lambda/10$ ce qui signifie que les défauts de la paroi ont des dimensions inférieures à $\lambda/10$. Or ici, le télescope est utilisé dans le visible ($\lambda \approx 0.5 \mu\text{m}$), ainsi les défauts ont des dimensions inférieures à $5 \cdot 10^{-8}$ m. La taille de l'atome incident étant de l'ordre de 1 \AA , on en déduit que vue de l'atome, la paroi présente un profil tourmenté.

- ✘ Ainsi, les interactions entre les atomes et la paroi sont complexes, elles sont a priori non élastiques. Lors d'un choc, un atome peut subir une réflexion simple sur la paroi. Il peut également être adsorbé puis restitué par la paroi. De fait les vitesses de l'atome avant le choc et après le choc sont en général décorréliées.

(2) Réflexion sur la paroi

- ✘ Soit un atome incident, de masse m , de vitesse \vec{v} . Soit \vec{F} la force exercée par l'atome sur la paroi lors du choc. La relation fondamentale de la dynamique implique :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -\vec{F}$$

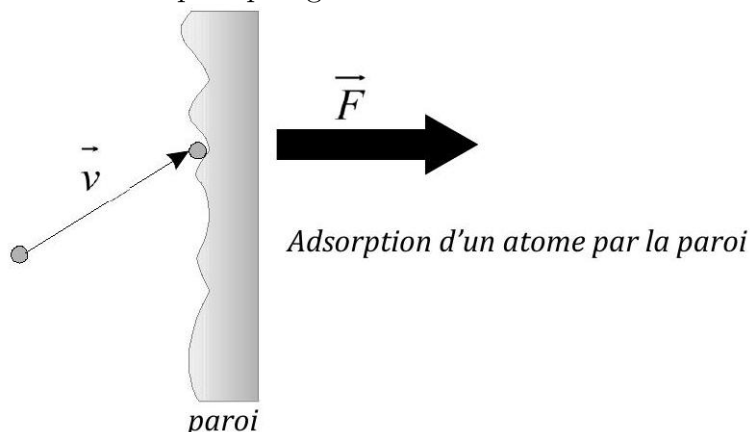
Soit, en appelant \vec{v} la vitesse de l'atome juste avant le choc, \vec{v}' la vitesse de l'atome juste après le choc et τ' la durée du choc :

$$m (\vec{v}' - \vec{v}) = - \int_{\tau'} \vec{F} dt$$

- ✘ La résultante des forces \vec{F} est semblable à la force exercée par une balle lors d'un rebond sur un mur.

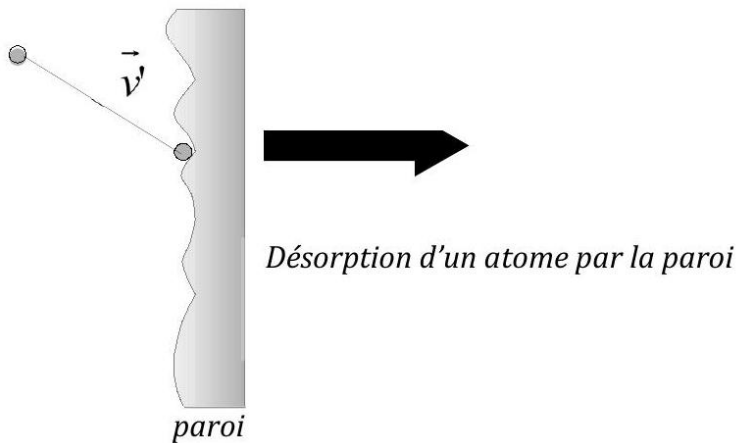
(3) Adsorption sur la paroi

- ✘ L'atome est maintenant piégé par la paroi. La force résultante est semblable à la force exercée lors d'un coup de poing.



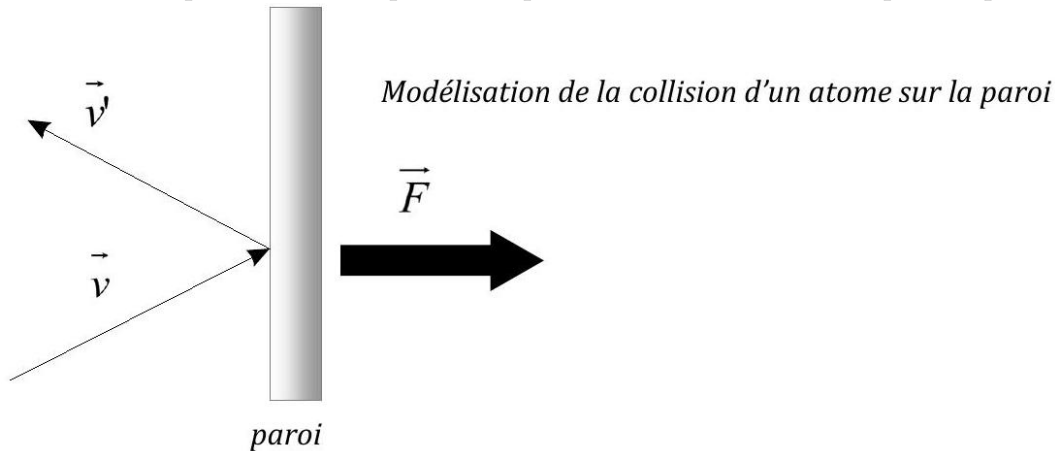
(4) Désorption par la paroi

- ✘ L'atome piégé par la paroi est restitué. La force résultante est semblable à la force exercée par le recul d'un canon lors d'un tir.



(5) Conclusion et modèle adopté

- ✘ Ce qui précède montre que l'étude des collisions entre les atomes et la paroi est très complexe. Notons cependant que les atomes du gaz ne restent pas adsorbés indéfiniment sur la paroi. Ainsi, à l'équilibre, il y a autant d'atomes qui quittent la paroi que d'atomes qui sont adsorbés.
- ✘ Ainsi, par la suite, on modélisera cet état d'équilibre en supposant que les molécules rebondissent élastiquement sur la paroi. La paroi sera alors modélisée par un plan.



4. Distributions des vitesses d'un GPM

a. Introduction

- ✘ Soit un système constitué d'un gaz comportant N atomes, placé dans un récipient de volume V et possédant une énergie totale U d'origine cinétique (énergie cinétique de translation) :

$$U = \langle E_c \rangle = \sum_N E_{ci} = N \times \langle e_c \rangle$$

- ✘ De nombreux chocs, entre les atomes ou entre un atome et la paroi du récipient, entraînent que, pour un atome de type (i), (\vec{r}_i, \vec{v}_i) varient rapidement de façon aléatoire.

On étudie le système de manière statistique en associant à (\vec{r}_i, \vec{v}_i) une distribution de probabilité.

- ✘ On introduit alors l'espace des phases : Lorsque le système (S) est dans un état microscopique caractérisé par la donnée de tous les (\vec{r}_i, \vec{v}_i) on associe à cet état un point dans l'espace des phases.

L'espace des phases est donc un espace à $6N$ dimensions et chaque point de l'espace des phases correspond à la donnée de l'ensemble : $\{(\vec{r}_1, \vec{v}_1), (\vec{r}_2, \vec{v}_2), \dots, (\vec{r}_N, \vec{v}_N)\}$ qui caractérise un état microscopique de (S).

Notons qu'en réalité (\vec{r}_i, \vec{v}_i) ne sont pas connus avec une précision illimitée, et ainsi un point de l'espace des phases correspond à un pavé dont les dimensions sont données par l'ensemble des $(\Delta\vec{r}_i, \Delta\vec{v}_i)$.

- ✘ Le gaz étant parfait, les atomes sont considérés comme indépendants les uns des autres et l'étude du mouvement moyen d'un atome nous donne des informations sur l'état des autres atomes du gaz. Notons que l'espace des phases relatif à un atome est alors un espace à 6 dimensions.

b. Probabilité

- ✘ Soit dP_1 la probabilité élémentaire pour qu'un atome du gaz soit dans un élément de volume :

$$\begin{cases} d^3r = dx \times dy \times dz \\ d^3v = dv_x \times dv_y \times dv_z \end{cases} \text{ au voisinage de } (\vec{r}, \vec{v})$$

$\Rightarrow dP_1$ est donc la probabilité pour que (\vec{r}, \vec{v}) vérifient :

$$\begin{cases} x \leq x \leq x + dx \\ y \leq y \leq y + dy \\ z \leq z \leq z + dz \end{cases} \text{ et } \begin{cases} v_x \leq v_x \leq v_x + dv_x \\ v_y \leq v_y \leq v_y + dv_y \\ v_z \leq v_z \leq v_z + dv_z \end{cases}$$

On introduit alors $p_1(\vec{r}, \vec{v}, t)$ la densité de probabilité telle que :

$$dP_1 = p_1(\vec{r}, \vec{v}, t) \times dx \times dy \times dz \times dv_x \times dv_y \times dv_z$$

Le nombre moyen d'atomes de gaz possédant les caractéristiques précédentes est :

$$dN_1 = N \times dP_1 = N \times p_1(\vec{r}, \vec{v}, t) \times dx \times dy \times dz \times dv_x \times dv_y \times dv_z$$

c. Hypothèses

(1) Équilibre statistique

- ✘ On suppose que le système est à l'équilibre statistique : L'équilibre statistique est l'état du système où les valeurs moyennes des grandeurs microscopiques coïncident avec les grandeurs macroscopiques. Ainsi la densité de probabilité est indépendante de t .

$$\Rightarrow p_1(\vec{r}, \vec{v})$$

(2) Homogénéité

- ✘ En l'absence de champ extérieur, Les atomes tendent à occuper l'espace de façon uniforme. Ainsi la densité de probabilité est indépendante de \vec{r} .

$$\Rightarrow p_1(\vec{v})$$

Pour étudier l'état d'un atome on travaillera donc uniquement dans l'espace des vitesses (espace à 3 dimensions).

(3) Isotropie

- ✘ Le système étant supposé isotrope, il n'y a pas de direction privilégiée pour les vitesses. Ainsi la densité de probabilité ne dépend que de la norme de la vitesse.

$$\Rightarrow p_1(v)$$

(4) Conclusion

- ✘ La probabilité dP_1 devient la probabilité pour qu'un atome ait une vitesse \vec{v} telle que :

$$\begin{cases} v_x \leq v_x \leq v_x + dv_x \\ v_y \leq v_y \leq v_y + dv_y \\ v_z \leq v_z \leq v_z + dv_z \end{cases} :$$

$$dP_1 = \frac{dN_1}{N} = p_1(v) \times dv_x \times dv_y \times dv_z$$

- ✘ Notons que l'on peut introduire d'autres densités de probabilité^{4 5} :

- $dP_2 = dN_2/N = p_2(v) \times dv$

$$= \text{probabilité pour qu'un atome ait sa vitesse } \vec{v} \text{ telle que } : v \leq v \leq v + dv$$

- $dP_x = dN_x/N = p_x(v_x) \times dv_x$

$$= \text{probabilité pour qu'un atome ait sa vitesse } \vec{v} \text{ telle que } : v_x \leq v_x \leq v_x + dv_x$$

d. Expression des probabilités - distribution de Maxwell

- ✘ Les différentes probabilités sont données par la loi de distribution statistique de Maxwell⁶ :

4. dN_2 est donc le nombre d'atomes ayant leur vitesse : $v < v < v + dv$

5. dN_x est donc le nombre d'atomes tels que $v_x < v_x < v_x + dv_x$

6. La température intervenant dans la distribution des vitesses est la température thermodynamique qui sera vue dans le chapitre sur le second principe de la thermodynamique.

$$dP = \underbrace{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \times \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)}_{p_1(v)} \times dv_x dv_y dv_z$$

$$dP_2 = \underbrace{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \times \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)}_{p_2(v)} \times 4\pi v^2 \times dv$$

$$dP_x = \underbrace{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \times \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right)}_{p_x(v)} \times dv_x$$

e. Vitesses caractéristiques

- ✘ Les vitesses exprimées dans ce paragraphe sont les normes des vitesses caractéristiques. On les obtient à partir de la probabilité :

$$dP_2 = \underbrace{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \times \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)}_{p_2(v)} \times 4\pi v^2 \times dv$$

(1) Vitesse la plus probable

- ✘ La vitesse la plus probable v_0 doit vérifier : $\mathbf{p}_2'(\mathbf{v}_0) = \mathbf{0}$

Où $p_2(v)$ est la densité de probabilité : $p_2(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \times \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \times 4\pi v^2$
Après calculs, on trouve :

$$v_0 = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

(2) Vitesse quadratique moyenne

- ✘ Par définition, la vitesse quadratique moyenne v_q vérifie :

$$v_q = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\int_{v=0}^{\infty} v^2 \times dP_2}$$

Après calculs, on trouve :

$$v_q = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

(3) Vitesse moyenne

✘ Par définition, la vitesse moyenne v_m vérifie :

$$v_m = \langle v \rangle = \int_{v=0}^{\infty} v \times dP_2$$

Après calculs, on trouve :

$$v_m = \sqrt{\frac{8k_B T}{m\pi}}$$

Ainsi, on a :

$$v_0 < v_m < v_q$$

et plus précisément :

$$v_0 = 0,82.v_q$$

et

$$v_m = 0,92.v_q$$

f. Tracés des densités de probabilité

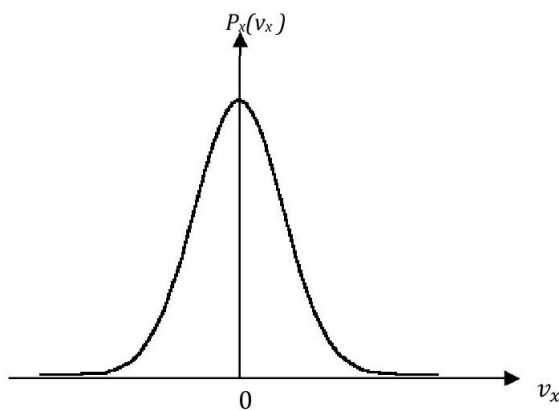


Figure 2 – $P_2(v)$

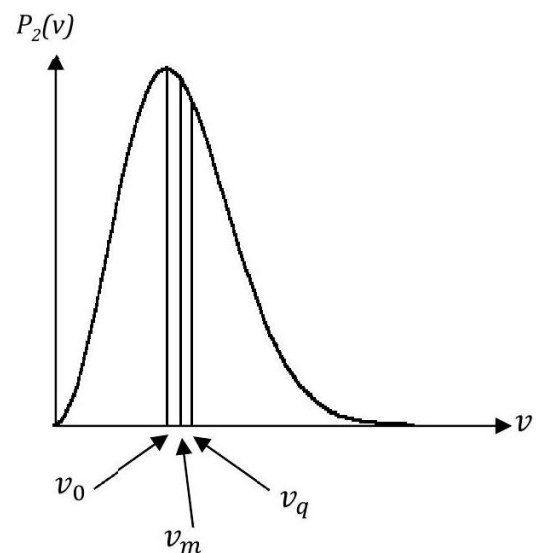


Figure 3 – $P_x(V_x)$

II. Pression cinétique

- ✘ La pression cinétique est liée à la force exercée par le gaz sur les parois du récipient par l'intermédiaire des chocs.
- ✘ Le modèle pour les collisions des atomes avec la paroi est celui décrit au paragraphe I.3.b.
- ✘ On étudie les chocs des atomes sur un élément de surface plane S de la paroi.

1. Choc d'un atome sur le paroi

✘ On note :

- τ' , la durée d'un choc.
- $f_x(t)$, la composante normale à l'instant t de la force exercée par l'atome sur la paroi.
- v_x , la composante normale de la vitesse de l'atome juste avant le choc.
- v'_x , la composante normale de la vitesse de l'atome juste après le choc.

✘ D'après le principe d'action et de réaction, $-f_x(t)$ est donc la composante normale à l'instant t de la force exercée par la paroi sur l'atome.

✘ En appliquant la RFD à l'atome de masse m , on obtient :

$$m \frac{dv_x}{dt} = -f_x(t)$$

En intégrant sur la durée du choc :

$$m (v'_x - v_x) = - \int_{\tau'} f_x(t) \times dt \quad (1)$$

2. Pression exercée sur la paroi

✘ Dans ce paragraphe, on cherche à donner l'expression de la pression exercée sur l'élément S de la paroi due aux multiples collisions avec les atomes. Pour cela, il faut sommer les forces exercées par les atomes rentrant en collision avec la paroi pendant un temps Δt .

✘ Le temps Δt doit être petit devant le temps moyen entre deux chocs entre deux molécules (τ), de façon à ce que les atomes ne subissent que des collisions avec la paroi. De plus, ce temps Δt doit être grand devant la durée moyenne d'un choc avec la paroi (τ').

✘ D'après le paragraphe précédent, la surface S reçoit une impulsion perpendiculaire à la paroi de la part d'un atome l'ayant heurtée égale à :

$$\int_{\tau} f_x(t) \times dt$$

✘ La surface S étant heurtée par $N_{\Delta t}$ atomes pendant Δt , elle reçoit une impulsion pendant Δt égale à :

$$\sum_{N_{\Delta t}} \left(\int_{\tau} f_x(t) \times dt \right)$$

✘ La valeur moyenne de la force f_x subie par S est alors :

$$\langle f_x \rangle = \frac{1}{\Delta t} \sum_{N_{\Delta t}} \left(\int_{\tau} f_x(t) \times dt \right)$$

✘ Par définition, la pression exercée sur S est :

$$P = \frac{\langle f_x \rangle}{S} = \frac{1}{S \cdot \Delta t} \sum_{N_{\Delta t}} \left(\int_{\tau} f_x(t) \cdot dt \right)$$

En utilisant la relation (1) du paragraphe précédent, on obtient donc :

$$P = \frac{1}{S \cdot \Delta t} \sum_{N_{\Delta t}} (m(v_x - v'_x))$$

- ✘ De plus, compte tenu de l'orientation choisie, on a ici : $v_x > 0$ et $v'_x < 0$. Et, le gaz étant à l'équilibre, la loi de distribution des vitesses des atomes est la même pour l'ensemble des atomes qui s'éloignent de la paroi que pour ceux qui s'en rapprochent. On a donc :

$$\sum_{N_{\Delta t}} (v_x) = - \sum_{N_{\Delta t}} (v'_x)$$

- ✘ On en déduit l'expression de P :

$$P = \frac{2m}{S \cdot \Delta t} \sum_{N_{\Delta t}} (v_x) \quad (2)$$

3. Calcul du terme $\sum_{N_{\Delta t}} v_x$

- ✘ Bien que les molécules aient des vitesses de directions et de modules variés, on peut considérer, dans une première approximation, qu'elles ont toutes une vitesse de module v_q :

$$\sum_{N_{\Delta t}} v_x = N_{\Delta t} \times v_q$$

et que seulement un tiers d'entre elles, se déplacent parallèlement à l'axe (Ox). Parmi celles-ci, la moitié seulement se dirigent vers la paroi de droite : Puisque la densité totale des molécules dans l'enceinte est n , la densité volumique des particules qui heurte la paroi entre t et $t + \Delta t$ est donc $n/6$.

- ✘ Les molécules qui frappent la surface S entre t et $t + \Delta t$ se trouvaient à la date t dans le cylindre de section S et de longueur $v_q \cdot \Delta t$, leur nombre et donc :

$$N_{\Delta t} = v_q \times \Delta t \times S \times \frac{n}{6}$$

4. Expression Finale de la pression cinétique et conséquences

a. Pression cinétique

- ✘ En combinant les équations (2) et (3), on en déduit :

$$P = \frac{1}{3} n \times m \times \langle v^2 \rangle$$

- ✘ En introduisant la vitesse quadratique moyenne des atomes du gaz, on trouve :

$$P = \frac{1}{3} n \times m \times v_q^2 \quad (4)$$

b. Conséquences

- ✘ La densité atomique n peut s'écrire : $n = N/V$ où N est le nombre total d'atomes compris dans le volume V .

On a donc :

$$PV = \frac{1}{3}Nmv_q^2$$

- ✘ De plus l'équation des gaz parfaits s'écrit⁷ : $PV = Nk_B T_{abs}$

On en déduit : $Nk_B T_{abs} = \frac{1}{3}Nmv_q^2$.

$$\Rightarrow v_q = \sqrt{\frac{3k_B T_{abs}}{m}}$$

On retrouve l'expression de v_q établie à partir de la distribution de Maxwell-Boltzmann.

On en déduit que les températures T_{abs} et T_{thermo} s'identifient.

III. Interprétation cinétique de la température

Afin d'interpréter de manière cinétique la température considérons un mélange idéal de deux gaz parfaits.

- ✘ Soient m_1 et m_2 les masses respectives des gaz (1) et (2). Soient $\sqrt{\langle v_1^2 \rangle}$ et $\sqrt{\langle v_2^2 \rangle}$ les vitesses quadratiques moyennes respectives des gaz (1) et (2).

On montre alors, qu'à l'équilibre thermique, on a :

$$m_1 \langle v_1^2 \rangle = m_2 \langle v_2^2 \rangle$$

A l'équilibre thermique, les énergies cinétiques des atomes des deux gaz sont égales et ceci quelque soit le type d'atome en présence.

- ✘ Il apparaît alors naturel de définir une température cinétique T_c proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne des atomes du mélange :

$$T_c \propto \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle$$

$$T_c = \alpha \times \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle$$

- ✘ L'identification des températures cinétique et thermodynamique nous permet de trouver le coefficient de proportionnalité α :

$$m \langle v^2 \rangle = 3k_B T_{thermo} \quad \text{et} \quad m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{\alpha} T_c$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{2}{3k_B}$$

7. La température absolue T_{abs} est la température définie par un thermomètre à gaz basé sur la loi des gaz parfaits.

IV. Étude énergétique

1. Énergie interne

- ✘ Le système étant un GPM, la seule énergie des atomes est une énergie cinétique de translation e_c . D'après le paragraphe I-3-a, on sait que tous les atomes ont la même énergie cinétique moyenne :

$$\langle e_c \rangle = \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}mv_q^2$$

- ✘ L'énergie interne du système est la valeur moyenne de la somme des énergies des particules qui constituent le système :

$$U = \langle E_c \rangle = N \langle e_c \rangle$$

En remplaçant v_q par son expression, on obtient :

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}nRT$$

Où n est le nombre de moles de gaz.

2. Théorème d'équipartition de l'énergie

- ✘ On peut retrouver l'expression de U à partir du théorème d'équipartition de l'énergie :
Quand un système fermé d'un grand nombre d'entités élémentaires est en équilibre thermodynamique à la température T , chaque terme quadratique (au nombre de N_q) intervenant dans l'expression de l'énergie individuelle moyenne, notée $\langle e \rangle$, vaut $\frac{1}{2}k_B T$ ⁸.

$$\langle e \rangle = N_q \times \frac{1}{2}k_B T$$

- ✘ Pour un GPM, seule l'énergie cinétique de translation intervient. La contribution à l'énergie cinétique interne est : $3 \times \frac{1}{2}k_B T$ (trois degrés de libertés de translation)
L'énergie interne du système vaut donc :

$$U = N \times 3 \times \frac{1}{2}k_B T$$

On retrouve bien l'expression établie précédemment.

V. Application du modèle aux autres gaz

- ✘ A partir des résultats établis pour les GPM, nous allons étudier les gaz parfaits polyatomiques puis les gaz réels.

⁸. Les termes quadratiques, de nombre N_q , peuvent venir d'une énergie cinétique de translation, énergie cinétique de rotation, énergie cinétique de vibration, énergie potentielle harmonique...

1. Généralités

a. Capacité calorifique à volume constant d'une substance homogène quelconque

- ✗ Les systèmes étudiés sont des substances homogènes, systèmes divariants dont l'équation d'état peut se mettre sous la forme :

$$f(P, V, T) = 0$$

- ✗ L'énergie interne est ici la somme des énergies cinétiques moyennes de chaque constituant et des énergies potentielles moyennes d'interaction entre constituants.

L'énergie interne peut s'écrire : $U(V, T)$

Cette fonction est décrite par ses dérivées partielles : $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ et $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

- ✗ Pour les GPM le terme $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ intervenant dans dU vaut : $\frac{3}{2}Nk_B = \frac{3}{2}nR$ et le terme $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ est nul.

Afin de comparer les propriétés des GPM et des gaz réels, on introduit C_v , la capacité calorifique à volume constant, grandeur extensive⁹ :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Pour un fluide homogène quelconque :

$$dU = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

- ✗ C_v étant une grandeur extensive, on introduit les grandeurs intensives associées :
 - C_{vm} = capacité calorifique molaire à volume constant¹⁰
= C_v/n où n est le nombre de moles.
 - c_v = chaleur massique à volume constant¹¹
= $C_v/m = C_{vm}/M$ où m est la masse totale du système et M sa masse molaire.

b. Application aux GPM

- ✗ Pour les GPM, $U = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}nRT$

Pour un GPM, la capacité calorifique à volume constant est constante est vaut :

$$C_v = \frac{3}{2}nR$$

9. C_v est en J/K. Cette définition est valable pour n'importe quelle substance homogène

10. C_{vm} est en J/K/mol

11. c_v est en J/K/kg. Pour l'eau, $c_v = 4,18$ kJ/K/kg = 1cal/K/g où : **1 cal = 4,18 J**

✘ On en déduit les grandeurs intensives associées :

$$C_{vm} = \frac{3}{2}R \quad \text{et} \quad c_v = \frac{3}{2}\frac{R}{M}$$

2. Gaz parfaits polyatomiques ¹²

a. Cas général

✘ Pour l'étude des GPP, il faut tenir compte de la structure interne des molécules : Le mouvement d'une molécule peut être décrit d'une part par le vecteur vitesse $\vec{v}_{\text{translation}}$ du barycentre de la molécule et d'autre part par le mouvement des atomes qui constituent la molécule dans le référentiel barycentrique.

L'étude de tels systèmes est complexe, elle nous permet cependant de dégager les propriétés caractéristiques :

Propriétés 1

La structure interne des GPP est sans effets sur l'équation d'état. Ainsi :

l'équation : $PV = nRT$ reste valable.

Propriétés 2

Le mouvement propre de la molécule (dans le référentiel barycentrique) est sans influence sur la distribution des vitesses de translation (la distribution de Maxwell- Boltzmann des vitesses de translation reste valable).

La température d'un GPP est donc uniquement liée à la distribution des vitesses de translation.

Les expressions des vitesses déterminées au paragraphe I.4.e restent valables et la relation entre énergie cinétique moyenne de translation et température est inchangée :

$$\langle e_{c, \text{translation}} \rangle = \frac{1}{2}m \langle v_{\text{translation}}^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T$$

Propriétés 3

D'après le théorème de Koenig, l'énergie cinétique d'une molécule, indicée (i), est la somme de l'énergie cinétique de translation $e_{c, \text{translation}}$ et de l'énergie cinétique dans le référentiel barycentrique $e_{c,i}^*$ qui rend compte des mouvements de rotation et de vibration de la molécule.

12. Notés GPP

Propriétés 4

Dans les édifices polyatomiques, il existe une interaction entre les atomes. Cette interaction, d'origine électromagnétique, se traduit par l'apparition d'un terme supplémentaire dans l'énergie interne (énergie potentielle microscopique).

L'énergie interne est donc de la forme :

$$U = N \langle e_{c, \text{ translation}} \rangle + \sum \langle e_{c,i}^* \rangle + \sum \langle e_{p,i} \rangle$$

Notons cependant qu'en l'absence d'interactions extérieures, l'énergie interne ne dépend que de la température :

Première loi de Joule : Pour un GP, U est fonction uniquement de T .

Propriétés 5

La capacité calorifique molaire d'un GPP est supérieure à $\frac{3}{2}R$ et elle dépend de la température.

b. Application au Gaz parfait diatomique

- ✘ Pour commencer, notons que l'énergie cinétique dans le référentiel barycentrique est une énergie cinétique de rotation. Pour caractériser un mouvement de rotation, on a besoin de trois variables correspondant aux trois degrés de liberté (angles d'Euler). Or, dans le cas d'une molécule diatomique, le moment d'inertie de la molécule autour de son axe propre est négligeable.

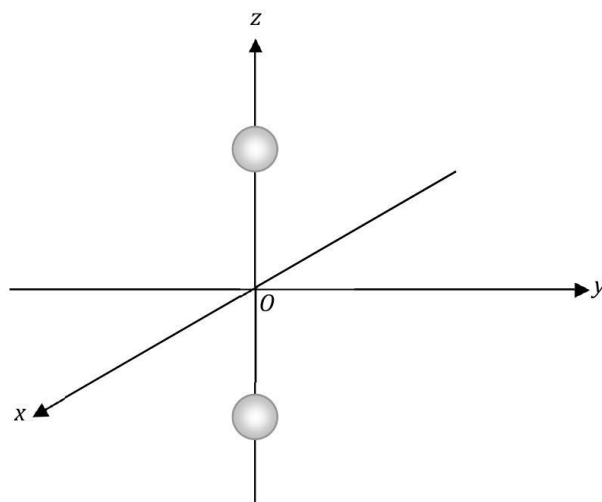
On a donc ici uniquement deux degrés de liberté et donc deux termes quadratiques supplémentaires intervenant dans l'expression de l'énergie moyenne d'une molécule :

$$\langle e_c \rangle_{\text{rotation}} = \frac{2}{2} k_B T$$

- ✘ Notons également que la liaison entre les deux atomes peut être modélisée par une liaison élastique dont l'énergie potentielle serait de la forme : $\frac{1}{2}K (r - r_0)^2$ et l'énergie cinétique de la forme : $\frac{1}{2}\mu\dot{r}^2$.

Lorsque la distance entre les a deux atomes varie, on a deux degrés de liberté et donc deux termes quadratiques supplémentaires à rajouter dans l'expression de l'énergie interne :

$$\langle e \rangle_{\text{vibration}} = \langle e_c \rangle_{\text{vibration}} + \langle e_p \rangle_{\text{vibration}} = \frac{2}{2} k_B T$$



- ✘ Basses températures : Les degrés de liberté de rotation dans le référentiel barycentrique sont « gelés » et la distance entre des deux atomes est constante : la molécule se comporte comme un GPM :

$$U = N \langle e_c \rangle_{\text{translation}} = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

- ✘ A température plus élevée : Les degrés de liberté de rotation sont excités mais la distance entre les atomes reste constante. On a donc :

$$U = N \langle e_{c, \text{translation}} \rangle + \sum \langle e_{c,i}^* \rangle = N \left(\frac{3}{2} k_B T + \frac{2}{2} k_B T \right) = \frac{5}{2} N k_B T = \frac{5}{2} n R T$$

- ✘ A température plus élevée encore : Les degrés de liberté de vibration sont excités. On a donc :

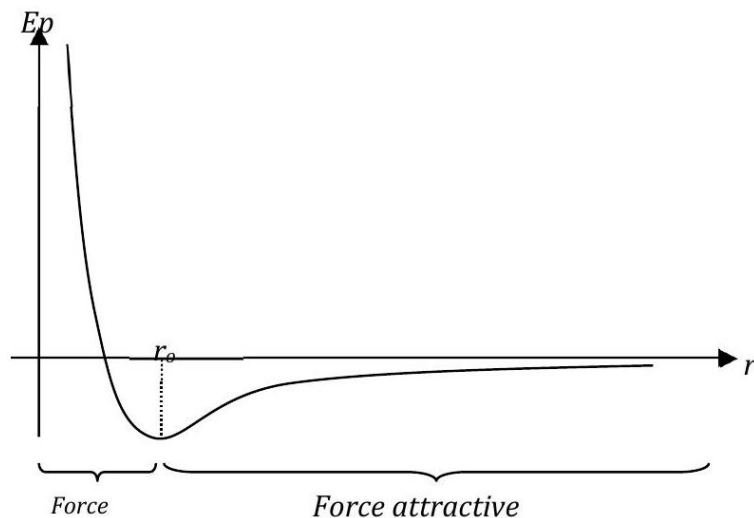
$$U = N \langle e_{c, \text{translation}} \rangle + \sum \langle e_{c,i}^* \rangle + \sum \langle e_{p,i} \rangle = N \left(\frac{3}{2} k_B T + \frac{2}{2} k_B T + \frac{2}{2} k_B T \right) = \frac{7}{2} N k_B T = \frac{7}{2} n R T$$

3. Gaz réels

a. Énergie potentielle d'interaction

- ✘ Dans le cas des gaz réels, on ne peut pas négliger les interactions entre les molécules : Le modèle des gaz parfaits ne permet pas de décrire le comportement de ces gaz et notamment l'équation des gaz parfaits : $PV = nRT$ n'est pas vérifiée.
- ✘ L'énergie potentielle d'interaction de deux molécules, notée E_p , varie en fonction de la distance r entre leurs centres d'inertie :
- ✘ Pour $r > r_0$, les forces moléculaires (c'est à dire les forces ne conduisant pas à la formation de composés chimiques), sont attractives. Elles ont pour origine les interactions dipôle-dipôle entre les molécules. Elles varient en $1/r^6$.
- ✘ Pour $r < r_0$, les forces d'interaction sont répulsives. Elles traduisent les difficultés qu'ont deux molécules pour s'interpénétrer.

- ✘ Notons que r_0 est de l'ordre de grandeur de la taille des molécules.
- ✘ Le modèle de Van der Waals qui suit, tient compte de manière simplifiée de ces interactions répulsives et attractives.



b. Équation d'état des gaz de Van der Waals

- ✘ Afin de tenir compte de la force de répulsion entre deux molécules, on remplace, dans l'équation des gaz parfaits, le volume V par le volume accessible pour une molécule. Pour cela on introduit le covolume molaire b correspondant au volume occupé par une mole de molécules, et donc inaccessible pour les autres molécules. Le volume accessible d'une molécule sera donc :

$$V_{\text{accessible}} = V - nb$$

L'expression de la pression cinétique devient :

$$P_c = \frac{nRT}{V - nb}$$

- ✘ Les forces attractives s'exercent simultanément entre plusieurs molécules. On distingue alors deux cas :
- ✘ La molécule est à loin de la paroi du récipient.
Les forces exercées par les molécules avoisinantes se compensent.

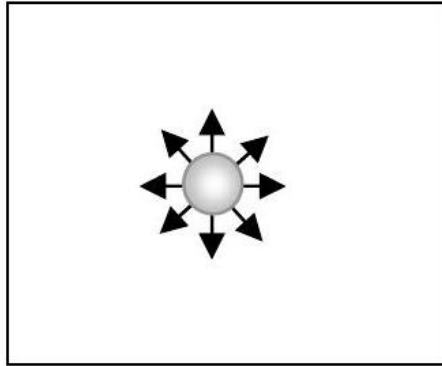


Figure 4

- ✘ La molécule est proche de la paroi du récipient.

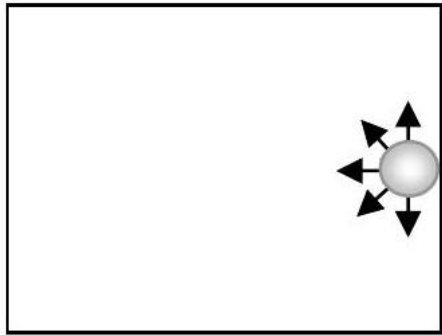


Figure 5

Les forces exercées par les molécules avoisinantes ne se compensent plus et la pression au niveau de la paroi diminue.

La prise en compte de cette baisse de pression revient à enlever au terme de la pression cinétique un terme proportionnel au carré de la densité moléculaire soit, en fonction du nombre de moles :

$$a \times \frac{n^2}{V^2}$$

La pression totale vaut donc :

$$P = P_c - a \times \frac{n^2}{V^2}$$

- ✘ En introduisant l'expression de la pression cinétique dans la dernière équation, on trouve l'équation d'état des gaz de Van der Waals :

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

- ✘ Exemples de valeurs de a et b :

	$a(\text{kg}\cdot\text{m}^5\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{mol}^{-2})$	$b(\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
H_2	3.4×10^{-3}	23.4×10^{-6}
N_2	130×10^{-3}	38×10^{-6}

c. Étude énergétique

- ✘ L'énergie interne des gaz réels dépend en général de la température et du volume. La première loi de Joule n'est donc pas vérifiée.
- ✘ Pour les gaz de Van der Waals, on montre que l'énergie interne peut se mettre sous la forme :

$$U = U_{GP} - a \times \frac{n^2}{V}$$

Où U_{GP} est l'énergie interne du gaz parfait correspondant.

- ✘ On en déduit immédiatement l'expression de la différentielle de l'énergie interne des gaz de Van der Waals :

$$dU = C_V(T) \times dT + a \times \frac{n^2}{V^2} \times dV$$

Annexe : Calcul complet de la pression cinétique

- ✘ La pression cinétique est liée à la force exercée par le gaz sur les parois du récipient par l'intermédiaire des chocs.
- ✘ Le modèle pour les collisions des atomes avec la paroi est celui décrit au paragraphe I.3.b.
- ✘ On étudie les chocs des atomes sur un élément de surface plane S de la paroi.

1. Choc d'un atome sur la paroi

- ✘ On note :
- ✘ τ' , la durée d'un choc.
- ✘ $f_x(t)$, la composante normale à l'instant t de la force exercée par l'atome sur la paroi.
- ✘ v_x , la composante normale de la vitesse de l'atome juste avant le choc.
- ✘ v'_x , la composante normale de la vitesse de l'atome juste après le choc.
- ✘ D'après le principe d'action et de réaction, $-f_x(t)$ est donc la composante normale à l'instant t de la force exercée par la paroi sur l'atome.
- ✘ En appliquant la RFD à l'atome de masse m , on obtient :

$$m \frac{dv_x}{dt} = -f_x(t)$$

En intégrant sur la durée du choc :

$$m (v'_x - v_x) = - \int_t f_x(t) \times dt \quad (1)$$

2. Pression exercée sur la paroi

- ✘ Dans ce paragraphe, on cherche à donner l'expression de la pression exercée sur l'élément S de la paroi due aux multiples collisions avec les atomes. Pour cela, il faut sommer les forces exercées par les atomes rentrant en collision avec la paroi pendant un temps Δt .
- ✘ Le temps Δt doit être petit devant le temps moyen entre deux chocs entre deux molécules (τ), de façon à ce que les atomes ne subissent que des collisions avec la paroi. De plus, ce temps Δt doit être grand devant la durée moyenne d'un choc avec la paroi (τ').
- ✘ D'après le paragraphe précédent, la surface S reçoit une impulsion perpendiculaire à la paroi de la part d'un atome l'ayant heurtée égale à :

$$\int_t f_x(t) \times dt$$

- ✘ La surface S étant heurtée par $N_{\Delta t}$ atomes pendant Δt , elle reçoit une impulsion pendant Δt égale à :

$$\sum_{N_{\Delta t}} \left(\int_{\tau} f_x(t) \times dt \right)$$

- ✗ La valeur moyenne de la force f_x subie par S est alors :

$$\langle f_x \rangle = \frac{1}{\Delta t} \sum_{N_{\Delta t}} \left(\int_t f_x(t) \cdot dt \right)$$

- ✗ Par définition, la pression exercée sur S est :

$$P = \frac{\langle f_x \rangle}{S} = \frac{1}{S \cdot \Delta t} \sum_{N_{\Delta t}} \left(\int_t f_x(t) \cdot dt \right)$$

En utilisant la relation (1) du paragraphe précédent, on obtient donc :

$$P = \frac{1}{S \cdot \Delta t} \sum_{N_{\Delta t}} (m (v_x - v'_x))$$

- ✗ De plus, compte tenu de l'orientation choisie, on a ici : $v_x > 0$ et $v'_x < 0$. Et, le gaz étant à l'équilibre, la loi de distribution des vitesses des atomes est la même pour l'ensemble des atomes qui s'éloignent de la paroi que pour ceux qui s'en rapprochent. On a donc :

$$\sum_{N_{\Delta t}} (v_x) = - \sum_{N_{\Delta t}} (v'_x)$$

- ✗ On en déduit l'expression de P :

$$P = \frac{2m}{S \cdot \Delta t} \sum_{N_{\Delta t}} (v_x) \quad (2)$$

3. Distribution des vitesses

- ✗ Soit n la densité atomique, et dn le nombre moyen d'atome du gaz par unité de volume dont le vecteur vitesse est $\vec{v}(v_x, v_y, v_z)$ telle que :

$$\begin{cases} v_x \leq v_x \leq v_x + dv_x \\ v_y \leq v_y \leq v_y + dv_y \\ v_z \leq v_z \leq v_z + dv_z \end{cases}$$
 alors :

$$\frac{dn}{n} = dP_1 = p_1(v) \times dv_x \times dv_y \times dv_z$$

$$dn = n \times \underbrace{\left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2}}_{p_1(v)} \times \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \times dv_x dv_y dv_z$$

- ✗ L'élément de surface S de la paroi est heurté par des atomes qui ont toutes les vitesses possibles avec cependant $v_x > 0$.

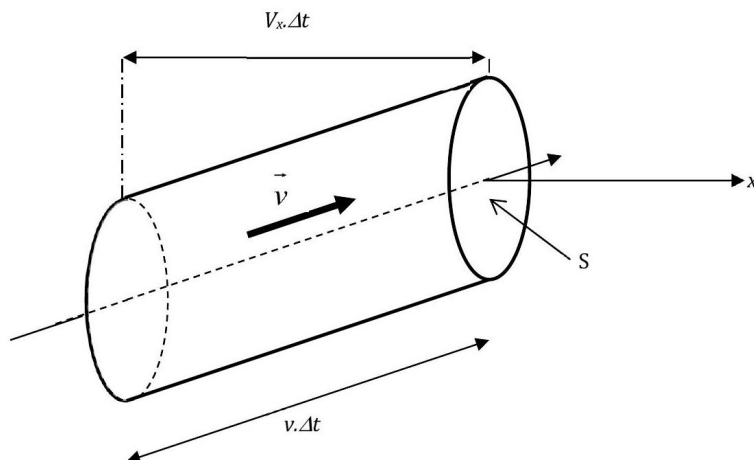
Nous allons calculer d'abord la contribution à la somme $\sum_{N_{\Delta t}} (v_x)$ provenant des atomes ayant pratiquement la même vitesse $\vec{v}(v_x, v_y, v_z)$ avec :

$$v_x > 0 \text{ et } \begin{cases} v_x \leq v_x \leq v_x + dv_x \\ v_y \leq v_y \leq v_y + dv_y \\ v_z \leq v_z \leq v_z + dv_z \end{cases}$$

Puis nous calculerons en intégrant l'expression obtenue sur toutes les valeurs de v_x, v_y, v_z

a. Calcul pour les atomes ayant la même vitesse

- ✘ Parmi les atomes ayant la même vitesse $\vec{v}(v_x, v_y, v_z)$, ceux qui heurtent la surface S entre t et $t + \Delta t$ sont ceux contenus à l'instant t dans le cylindre oblique de génératrice parallèle à $\vec{v}(v_x, v_y, v_z)$, de section S , de longueur $v_x \cdot \Delta t$ et de hauteur $v_x \cdot \Delta t$ perpendiculaire à S .



- ✘ Le volume du cylindre étant $S \cdot v_x \cdot \Delta t$, le nombre d'atomes dans le cylindre est :

$$dn \cdot \Delta t \cdot v_x \cdot S$$

- ✘ Puisque tous les atomes du cylindre ont la même vitesse, v_x à dv_x près, leur contribution à est :

$$\begin{aligned} v_x \cdot dn \cdot \Delta t \cdot v_x \cdot S \\ = \Delta t \cdot v_x^2 \times S \cdot n \cdot p_1(v) \cdot dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z \end{aligned}$$

b. Calcul pour tous les atomes

- ✘ On intègre l'expression trouvée précédemment sur toutes les valeurs de v_x, v_y, v_z ¹³ :

$$\sum_{N \Delta t} v_x = \Delta t \times S \times n \times \int_0^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \times \exp \left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T} \right) \times v_x^2$$

En sachant que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \times \exp \left(-\frac{m v_y^2}{2k_B T} \right) \times dv_y = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \times \exp \left(-\frac{m v_z^2}{2k_B T} \right) \times dv_z = 1$$

13. On aurait pu utiliser la probabilité $p_x(v_x)$ pour la démonstration.

et que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \times \exp \left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T} \right) \times v_x^2 \times dv_x = \langle v_x^2 \rangle$$

On en déduit que :

$$\sum_{N\Delta t} v_x = \Delta t \times S \times n \times \frac{\langle v_x^2 \rangle}{2}$$

✘ L'isotropie de la distribution des vitesses entraîne que :

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{\langle v^2 \rangle}{3}$$

✘ D'où l'expression de $\sum_{N\Delta t} \mathcal{V}_x$:

$$\sum_{N\Delta t} v_x = \Delta t \times S \times n \times \frac{\langle v^2 \rangle}{6} \quad (3)$$

4. Expression finale de la pression cinétique

✘ En combinant les équations (2) et (3), on en déduit :

$$P = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle$$

✘ En introduisant la vitesse quadratique moyenne des atomes du gaz, on trouve :

$$P = \frac{1}{3} nmv_q^2 \quad (4)$$