



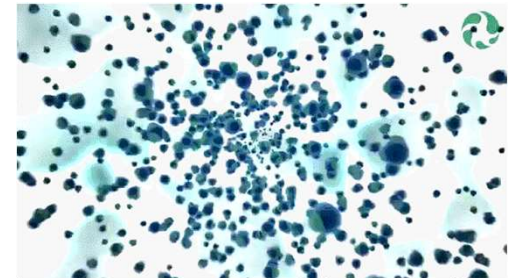
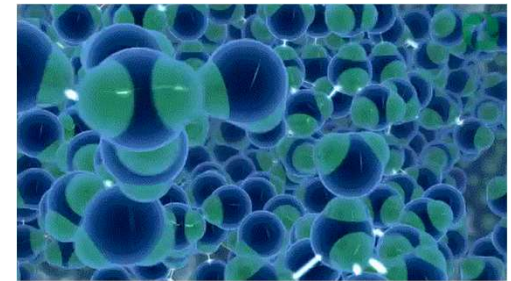
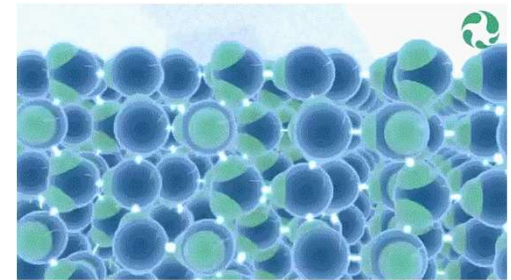
Chapitre 2

Le gaz parfait

Introduction à la théorie cinétique des gaz

I. Agitation moléculaire

- Tout corps est formé d'atomes (resp. molécules). Quel que soit l'état de la matière, ces atomes (resp. molécules) ont une **agitation** et donc une vitesse
- **Etat solide** : Les particules (atomes ou molécules) ont une structure ordonnée mais elles ne sont pas immobiles. Elles ne peuvent pas se déplacer les unes par rapport aux autres, mais elles vibrent sur place
- **Etat liquide** : Les particules ont un mouvement propre. Elles peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres, mais elles sont toujours très rapprochées. Il n'y a plus de structure ordonnée.
- **Etat gazeux** : les particules ont un mouvement désordonné. Elles se déplacent très rapidement et sont très éloignées les unes des autres.



II. Le gaz parfait : approche macroscopique

II.1. Observations expérimentales

- ✓ L'étude expérimentale des gaz a conduit à définir le modèle du gaz parfait, très utilisé en thermodynamique.
- ✓ Pourvu que l'on opère à **pression suffisamment faible**, on observe expérimentalement les trois lois :

Loi de Boyle-Mariotte (1662)

A température constante, la pression P d'une masse donnée m de gaz est inversement proportionnelle à son volume => $PV = cste$ si $T = cste$

Loi de Gay-Lussac (1800)

A volume constant V , la pression P d'une masse m de gaz est proportionnelle à la température => $\frac{P}{T} = cste$ si $V = cste$

Loi d'Avogadro-Ampère (1811)

Des volumes égaux de gaz différents, aux mêmes conditions de température et de pression, renferment le même nombre de moles => $\frac{V}{n} = cste$ si $P = cste$ et $T = cste$

II. Le gaz parfait : approche macroscopique

II.2. Définition du gaz parfait

Par définition, un **gaz parfait** est un gaz qui suit exactement les lois de Boyle-Mariotte, de Gay-Lussac et d'avogadro-Ampère

Equation d'état du gaz parfait ou loi des gaz parfaits : $PV = nRT$

R : Constante universelle des gaz parfaits

On trouve expérimentalement $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

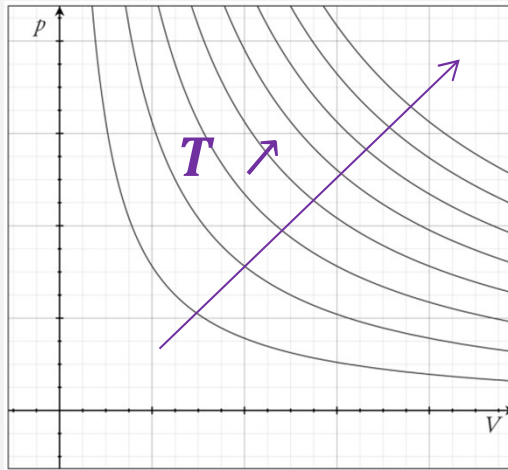


Diagramme de Clapeyron :

Chaque courbe est une hyperbole et correspond à une **température constante**

III. Mélange de gaz parfaits

Dans un gaz parfait, nous venons de voir que chaque molécule se comporte indépendamment des autres.

Cette propriété est naturellement conservée dans un mélange de gaz parfaits. C'est pourquoi un **mélange de gaz parfaits est lui même un gaz parfait**.

On peut alors définir une **pression partielle** pour chaque gaz :

Dans un mélange de n gaz parfaits, la **pression partielle** p_i du gaz i est la pression qu'il exercerait sur les parois du récipient, s'il était seul à occuper la totalité du volume V , à la même température T . En notant n_i le nombre de moles de gaz i :

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}$$

Loi de Dalton

La pression totale d'un mélange de gaz parfait est la somme des pressions partielles :

$$P = \sum_i p_i$$

Fraction molaire :

La fraction molaire de chaque gaz dans le mélange :

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}} = \frac{P_i}{P_{tot}}$$

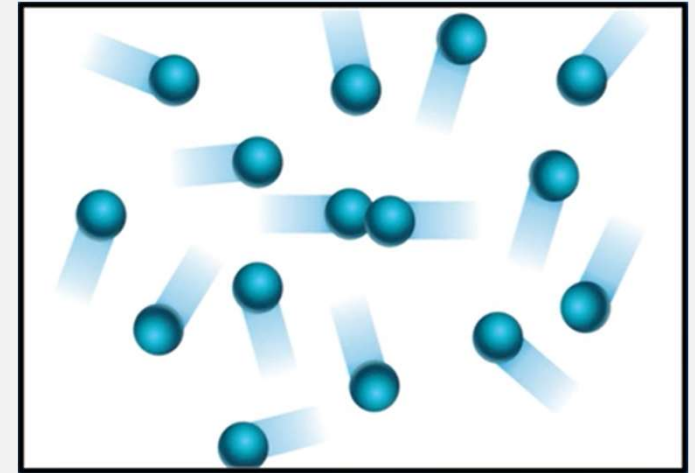
En effet : $PV = nRT = (\sum_i n_i)RT = \sum_i (n_i RT) = \sum_i (p_i V) \Rightarrow PV = (\sum_i p_i)V \Rightarrow P = \sum_i p_i$

IV. Gaz Parfait Monoatomique : approche microscopique

IV.1. Modèle du Gaz Parfait

Le **gaz parfait** est en fait un **système modèle** qui repose sur les conditions suivantes à l'échelle microscopique :

- ✓ Sphères dures de diamètre négligeable d devant la distance moyenne D qui les sépare :
 $d \ll D \Leftrightarrow$ **les atomes sont assimilables à des points matériels**
- ✓ **Interactions purement élastiques** (chocs) : interactions uniquement de très courte portée (type « boules de billard »).
Pas d'autres forces intermoléculaire (type électrostatique par ex.)
- ✓ Gaz en équilibre thermodynamique interne



Pour un nombre de moles de gaz N donné, le comportement d'un **gaz réel** pourra être approché par un gaz parfait si le volume qu'il occupe est suffisamment grand, ce qui se produira à **basse pression et à température élevée** (en fait, si l'on se trouve loin du point critique).

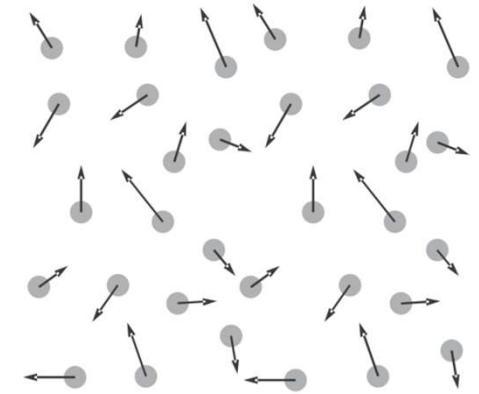
En pratique, le modèle du gaz parfait donne des résultats satisfaisants pour beaucoup de gaz usuels pris à la pression atmosphérique et à la température ambiante (azote, oxygène, vapeur d'eau,...).

IV. Gaz Parfait Monoatomique : approche microscopique

IV.2. Distribution des vitesses

Si l'on considère un élément de volume dV du système, petit à l'échelle macroscopique mais suffisamment grand pour contenir un grand nombre d'atome :

- $\{\vec{v}_i\}$: ensemble des vitesses des atomes de cet élément de volume
- La répartition statistique des vitesses est la même à tout instant, on dit qu'elle est **stationnaire** : cette hypothèse traduit la notion d'équilibre thermodynamique.
- Quel que soit l'élément de volume considéré, la répartition statistique des vecteurs-vitesses est identique : on dit que la distribution des vitesses est **homogène**.
- Pour le vecteur-vitesse, toutes les directions de l'espace sont équiprobables : on dit que la distribution des vitesses est **isotrope**.



IV. Gaz Parfait Monoatomique : approche microscopique

IV.2. Distribution des vitesses

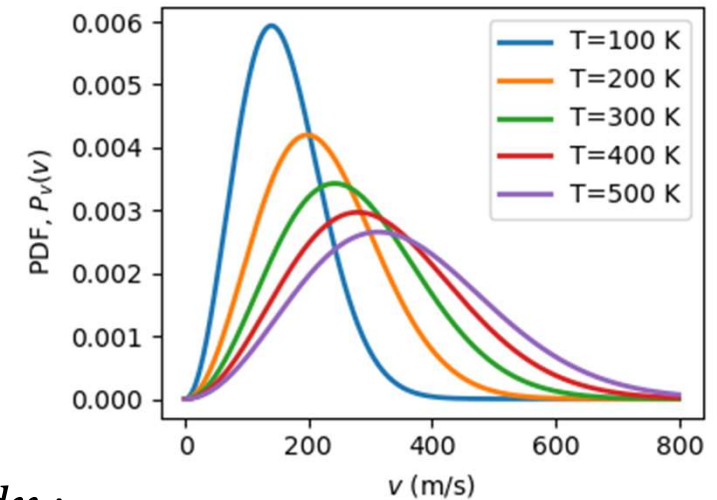
La loi de distribution de vitesses de **Maxwell-Boltzmann** quantifie la répartition statistique des vitesses des particules dans un gaz homogène à l'équilibre thermodynamique :

- Densité de probabilité : $P_v(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$

m : masse d'une particule

T : température

$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$: constante de Boltzmann

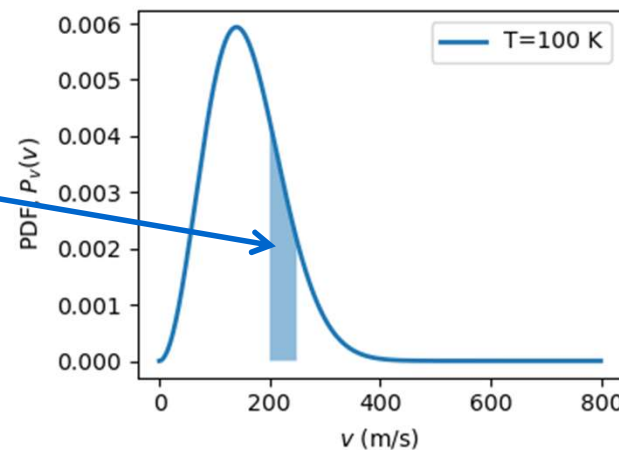


- dN : nombre de particules avec une vitesse entre v et $v + dv$:

$$dN = N P_v(v) dv$$

$$P_v(v) dv = \frac{dN}{N} :$$

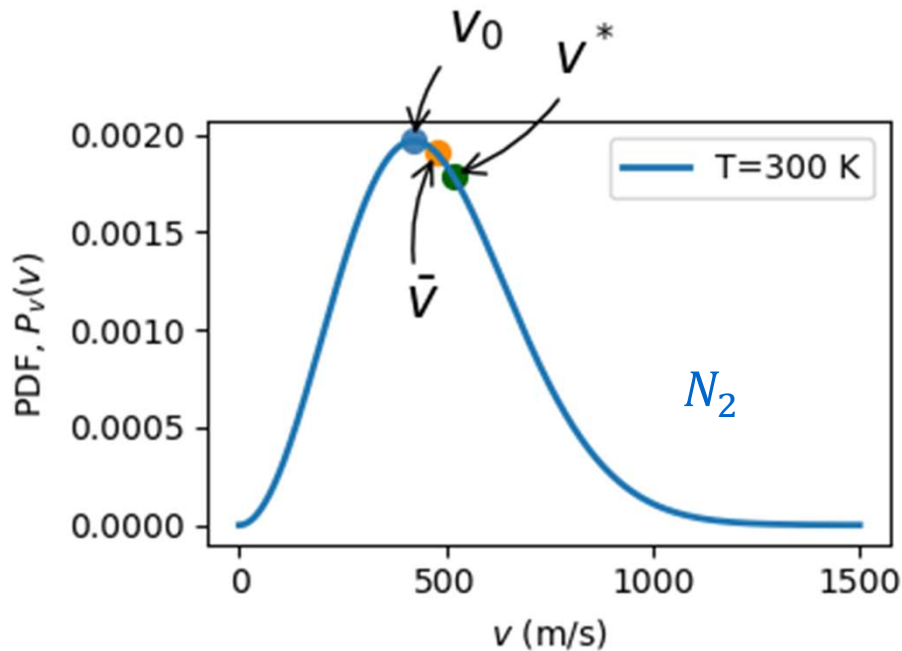
probabilité pour que dN particules aient leur vitesse comprise entre v et $v + dv$



IV. Gaz Parfait Monoatomique : approche microscopique

IV.2. Distribution des vitesses

- v_0 : Vitesse la plus probable : $\frac{dP_v(v)}{dv} = 0 \Rightarrow v_0 = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$
- \bar{v} : Vitesse moyenne : $\bar{v} = \int_0^\infty v P_v(v) dv \Rightarrow \bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$
- $v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$: Vitesse quadratique moyenne : $v^{*2} = \int_0^\infty v^2 P_v(v) dv \Rightarrow v^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$



Remarque : $\frac{k_B}{m}$?

$$\frac{k_B}{m} = k_B \frac{\mathcal{N}_A}{M} = \frac{R}{M} \quad \text{avec } R = k_B \mathcal{N}_A = 8,31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$v^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

IV. Gaz Parfait Monoatomique : approche microscopique

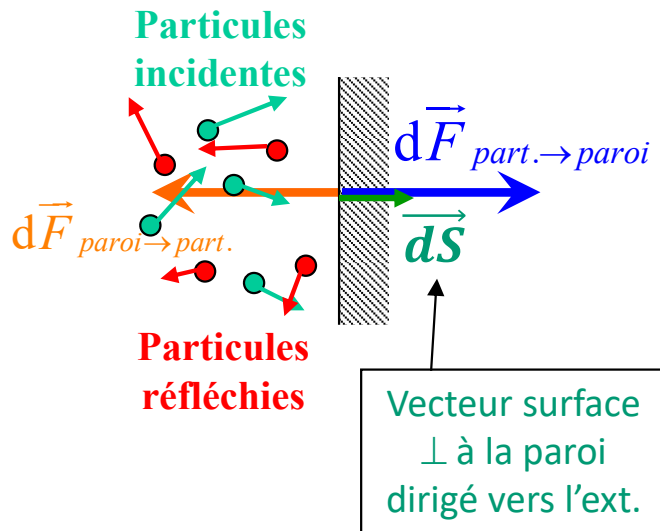
IV.3. ordre de grandeur des vitesses des molécules dans un gaz parfait

	Vitesse moyenne (m.s ⁻¹)	Vitesse la plus probable (m.s ⁻¹)	Vitesse quadratique moyenne (m.s ⁻¹)
Dihydrogène (H ₂)	1,78 . 10 ³	1,58 . 10 ³	1,93 . 10 ³
Diazote (N ₂)	0,47 . 10 ³	0,42 . 10 ³	0,52 . 10 ³

A retenir : Ordre de grandeur des vitesses : $\approx 1 \text{ km.s}^{-1}$

IV. Gaz Parfait Monoatomique : approche microscopique

IV.4. Pression cinétique



- interactions avec les parois : collisions
- dans les conditions usuelles, densité de particules : $n^* \approx 10^{25} \text{ m}^{-3}$
- nombre de chocs par seconde (pour $dS \approx 1 \text{ mm}^2$) : 10^{22} s^{-1}

Rappel : Principe Fondamental de la Dynamique :

$$\sum \vec{F}_{ext} = \frac{d\vec{p}}{dt} = m\vec{a} \quad (\text{si } m = \text{cste})$$

Cherchons la pression cinétique qu'exerce un gaz parfait sur une paroi.

- Système = { la paroi }
- Principe Fondamental de la Dynamique sur un intervalle de temps Δt :

$$\vec{dF}_{part. \rightarrow paroi} = \frac{\Delta \vec{p}_{paroi}}{\Delta t}$$

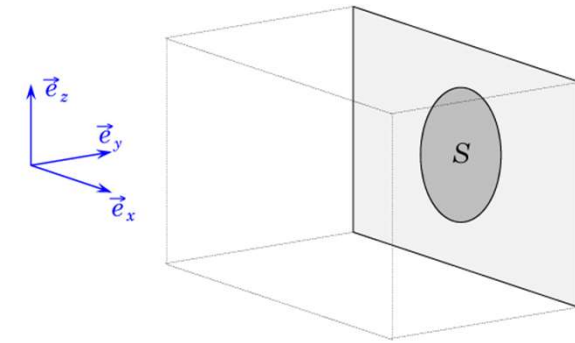
$$P d\vec{S} = \frac{\Delta \vec{p}_{paroi}}{\Delta t}$$

$$\Rightarrow \Delta \vec{p}_{paroi} ?$$

IV. Gaz Parfait Monoatomique : approche microscopique

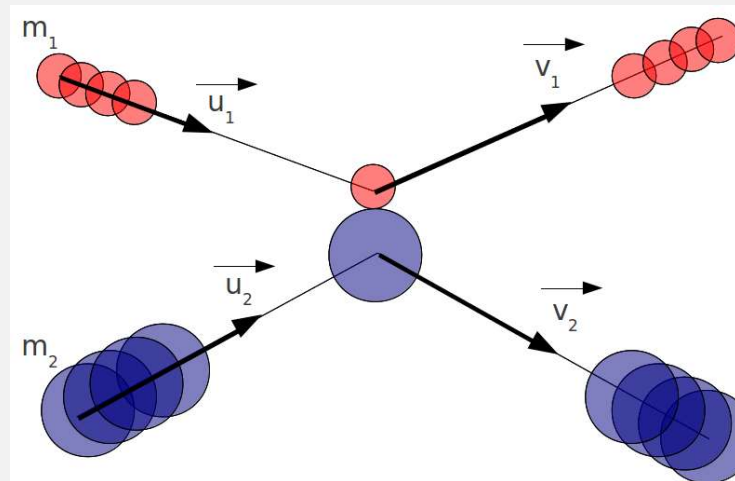
IV.4. Pression cinétique

Considérons une enceinte fermée de volume V contenant N particules avec une densité $n^* = \frac{N}{V}$ et on cherche à déterminer la quantité de mouvement cédée par les particules heurtant un élément de surface S d'une paroi pendant Δt .



Choc élastique : conservation de la quantité de mouvement

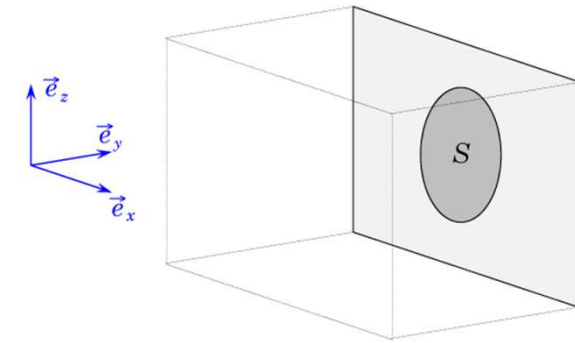
$$\vec{p}_{1_{avant}} + \vec{p}_{2_{avant}} = \vec{p}_{1_{après}} + \vec{p}_{2_{après}}$$



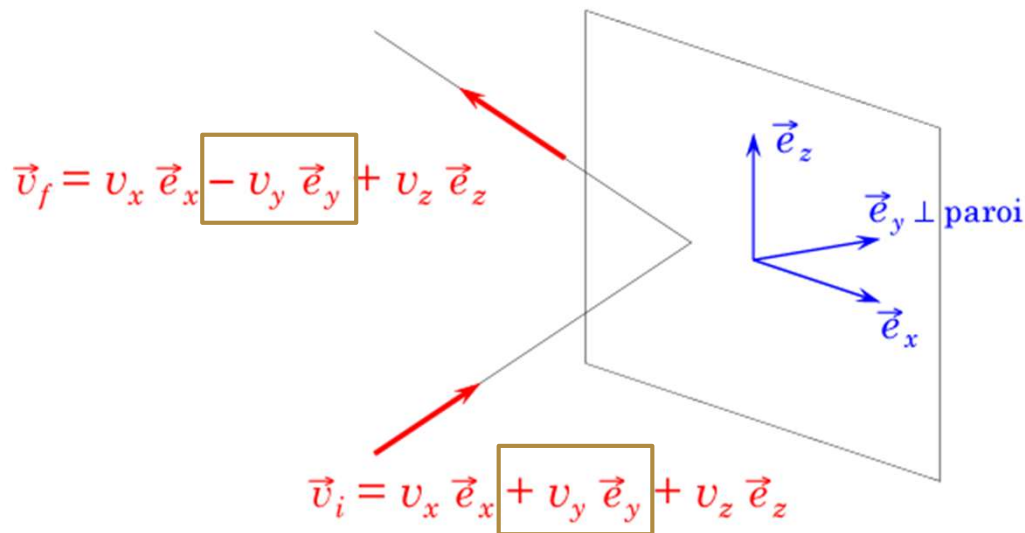
IV. Gaz Parfait Monoatomique : approche microscopique

IV.4. Pression cinétique

Considérons une enceinte fermée de volume V contenant N particules avec une densité $n^* = \frac{N}{V}$ et on cherche à déterminer la quantité de mouvement cédée par les particules heurtant un élément de surface S d'une paroi pendant Δt .



- Choc d'une particule



Effectuons le bilan des quantités de mouvement du système (molécule + paroi) :

- Avant le choc : $\vec{p}_{i_{paroi}} + \vec{p}_{i_{part.}}$
- Après le choc : $\vec{p}_{f_{paroi}} + \vec{p}_{f_{part.}}$
- Choc élastique :
$$\vec{p}_{i_{paroi}} + \vec{p}_{i_{part.}} = \vec{p}_{f_{paroi}} + \vec{p}_{f_{part.}}$$
$$\Rightarrow \Delta \vec{p}_{paroi} = \vec{p}_{f_{paroi}} - \vec{p}_{i_{paroi}}$$
$$\Rightarrow \Delta \vec{p}_{paroi} = \vec{p}_{i_{part.}} - \vec{p}_{f_{part.}}$$

$$\Rightarrow \Delta \vec{p}_{paroi} = m\vec{v}_i - m\vec{v}_f = 2mv_y \vec{e}_y$$

IV. Gaz Parfait Monoatomique : approche microscopique

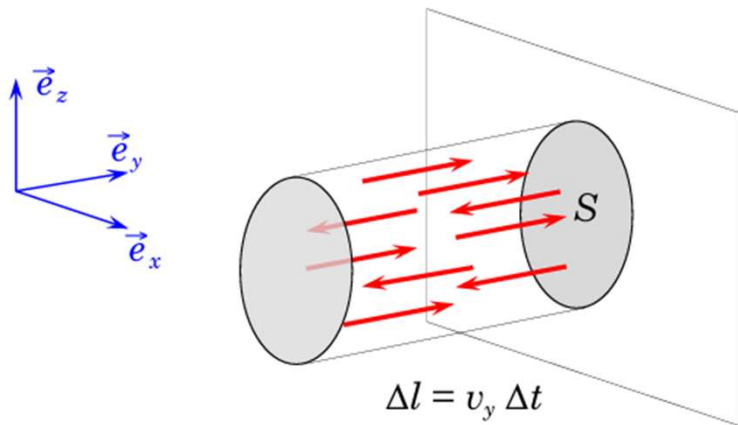
IV.4. Pression cinétique

- Nombre de particules heurtant la surface S pendant Δt : n

Isotropie des vitesses : la direction \vec{e}_y constitue un axe de symétrie de rotation au voisinage de la surface S

⇒ La quantité de mouvement cédée par toutes les particules est selon \vec{e}_y

Il suffit donc de ne considérer que les projections selon \vec{e}_y des vitesses et des impulsions



- Seules les particules situées à une distance inférieures à $\Delta l = v_y \Delta t$ peuvent heurter la paroi pendant Δt (peu importe leur direction tant que $v_y \neq 0$). Elles sont donc contenues dans le volume :

$$\Omega = v_y \Delta t S$$

Equiprobabilité des vitesses : seule la moitié des particules contenues dans ce volume peut atteindre la paroi, les autres se dirigent dans l'autre sens

$$n = \frac{1}{2} n^* \Omega = \frac{1}{2} n^* v_y \Delta t S$$

IV. Gaz Parfait Monoatomique : approche microscopique

IV.4. Pression cinétique

- Quantité de mouvement totale reçue par la paroi pendant Δt

$$\Delta \vec{p}_{paroi}^{tot} = n \Delta \vec{p}_{paroi} = \left(\frac{1}{2} n^* v_y \Delta t S \right) 2m v_y \vec{e}_y = n^* m v_y^2 \Delta t S \vec{e}_y$$

$$\frac{\Delta \vec{p}_{paroi}^{tot}}{\Delta t} = \overrightarrow{F_{ext}} = n^* m v_y^2 S \vec{e}_y$$

- Distribution des vitesses $v_y^2 \rightarrow \langle v_y^2 \rangle$:

$$v^{*2} = \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

Isotropie des vitesses : par symétrie de rotation : $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} v^{*2}$

- Pression :

$$\overrightarrow{F_{ext}} = PS \vec{e}_y = n^* m v_y^2 S \vec{e}_y$$

$$\Rightarrow P = \frac{1}{3} n^* m v^{*2} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} n^* = \frac{N}{V} \\ m = m_{part} = \frac{M}{N_A} \\ v^{*2} = \frac{3RT}{M} \end{cases} \Rightarrow P = \frac{N}{V} \frac{M}{N_A} \frac{RT}{M} \Rightarrow$$

Remarque : la pression est proportionnelle à la densité particulaire et à la moyenne de l'énergie cinétique de translation des particules $E_c = \frac{1}{2} m v^{*2}$

Savoir retrouver v^{*2} à partir de (1) et (2)

$$PV = \frac{N}{3} m v^{*2} \quad (1)$$

$$PV = nRT \quad (2)$$

$$PV = Nk_B T \quad (3)$$

$$R = k_B \mathcal{N}_A = 8,31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

V. Energie totale d'un système

Soit E , l'énergie totale d'un système (S) :

$$E = E_c^{macro} + E_p^{ext} + U$$

✓ E_c^{macro} : Energie cinétique du système à l'échelle macroscopique

$$E_c^{macro} = \frac{1}{2} \underbrace{Nm}_{\text{masse du système (S)}} v_G^2$$

$\rightarrow = 0$ si le système est au repos
 $\rightarrow \neq 0$ si le système se déplace dans le référentiel d'étude

✓ E_p^{ext} : Energie potentielle du système à l'échelle macroscopique (pesanteur, ressort, ...)

✓ U : Energie interne du système à l'échelle microscopique

$$U = E_p^{int} + E_c^{int}$$

→ Energie potentielle associée aux forces attractives de cohésion moléculaire

→ Energie cinétique des particules : $E_c^{int} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2$

**U est une
grandeur
extensive**

VI. Energie interne d'un Gaz Parfait

VI.1. Gaz parfait monoatomique

Gaz parfait \Rightarrow aucune interaction entre les particules

\Rightarrow pas d'énergie potentielle d'interaction entre particules

L'énergie interne d'un gaz parfait n'a pour origine que l'énergie cinétique de ses particules

Gaz parfait monoatomique : L'énergie cinétique n'est que de translation, pas de rotation puisque les particules sont des points matériels

$$U = \sum_{i=1}^N E_{ci} = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{1}{2} m N \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{1}{2} N m v^{*2}$$

$$\text{Or nous avons : } PV = \frac{1}{3} N m v^{*2}$$

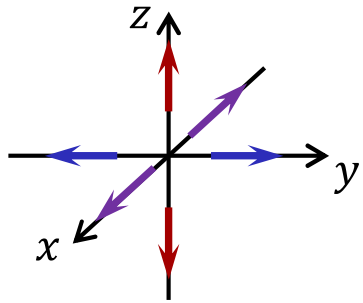
$$\Rightarrow N m v^{*2} = 3PV = 3nRT$$

$$U_{\text{mono}} = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$R = k_B \mathcal{N}_A = 8,31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

VI. Energie interne d'un Gaz Parfait

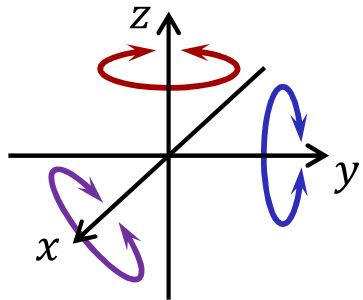
VI.2. degrés de liberté d'une molécule



- Translation :

$$E_{c\text{translation}} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

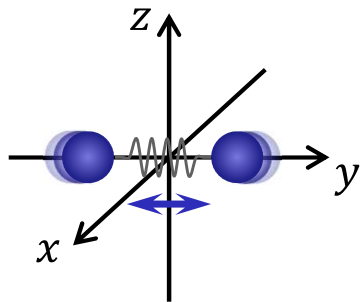
3 degrés de liberté possibles



- Rotation :

$$E_{c\text{rotation}} = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{1}{2}I\omega_x^2 + \frac{1}{2}I\omega_y^2 + \frac{1}{2}I\omega_z^2$$

3 degrés de liberté possibles



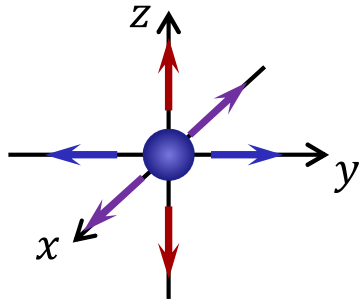
- Vibration :

$$E_{\text{vibration}} = E_{\text{cinétique}} + E_{\text{potentielle}}$$

2 degrés de liberté possibles

VI. Energie interne d'un Gaz Parfait

VI.2. degrés de liberté d'une molécule



- Gaz parfait monoatomique : 3 degrés de liberté en translation**

Modèle gaz parfait → particule ponctuelle ⇒ pas de rotation

$$PV = Nk_B T = \frac{1}{3} N m v^{*2}$$

$$\frac{1}{2} m v^{*2} = 3 \frac{k_B T}{2} = \frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle v_z^2 \rangle$$

Isotropie des vitesses : $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} v^{*2}$

$$\frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_y^2 \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_z^2 \rangle = \frac{k_B T}{2}$$

Pour une particule, l'énergie de chaque degré de liberté est $\frac{1}{2} k_B T$

$$U_{\text{mono}} = \frac{3}{2} n R T = \frac{3}{2} N k_B T$$

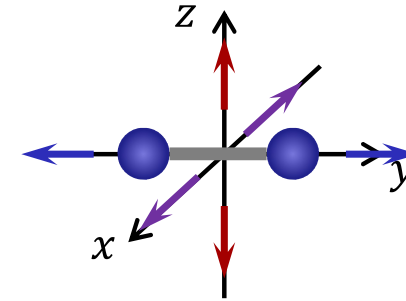
$$R = k_B \mathcal{N}_A = 8,31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

VI. Energie interne d'un Gaz Parfait

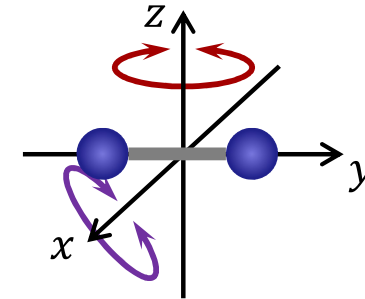
VI.2. degrés de liberté d'une molécule et énergie interne

- Gaz parfait diatomique :

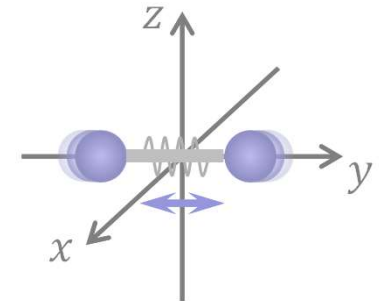
- 3 degrés de liberté en translation



- 2 degrés de liberté en rotation



- Vibrations "gelées" aux températures usuelles



$$U_{di} = \frac{5}{2} nRT = \frac{5}{2} Nk_B T$$

$$R = k_B \mathcal{N}_A = 8,31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

Chapitre 2 – Théorie cinétique des gaz

Modèle du gaz parfait :

- Atomes assimilables à des points matériels (taille négligeable)
- Chocs purement élastiques entre les particules
- Pas d'autres interaction entre les particules

Pression partielle :

Dans un mélange de n gaz parfaits, la **pression partielle** p_i du gaz i est la pression qu'il exercerait sur les parois du récipient s'il était seul à occuper la totalité du volume V , à la même température T . En notant n_i le nombre de moles de gaz i : $p_i = \frac{n_i RT}{V}$

Loi de Dalton :

La pression totale d'un mélange de gaz parfait est la somme des pressions partielles :

$$P = \sum_i p_i$$

Fraction molaire :

La fraction molaire de chaque gaz dans le mélange :

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}} = \frac{P_i}{P_{tot}}$$

gaz parfait :

$$PV = \frac{N}{3} m v^{*2}$$

$$PV = nRT = Nk_B T$$

$$U_{mono} = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} Nk_B T$$

$$U_{di} = \frac{5}{2} nRT = \frac{5}{2} Nk_B T$$

$$v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle} : \text{Vitesse quadratique moyenne}$$