

Théorie cinétique des gaz

Sommaire

0.1	Distribution de vitesses d'un gaz	2
0.1.1	Libre parcours moyen	2
0.1.2	Propriétés de la distribution des vitesses	2
0.1.3	Vitesse quadratique moyenne	2
0.2	Pression cinétique	2
0.2.1	Modèle simple unidimensionnel	3
0.2.2	Modèle simple tridimensionnel	3
0.3	Température cinétique	3
0.3.1	Définition	3
0.3.2	Équation d'état	4
0.3.3	Énergie interne	4

Questions de cours :

- Exprimer la pression cinétique d'un gaz en fonction de la densité particulaire, de la vitesse quadratique moyenne et de la masse des particules composant le gaz.

Capacités exigibles du BO :

- Utiliser un modèle unidirectionnel avec une distribution discrète de vitesse pour montrer que la pression est proportionnelle à la masse des particules, à la densité particulaire et à la vitesse quadratique moyenne au carré.
- Calculer l'ordre de grandeur d'une vitesse quadratique moyenne dans un gaz parfait.

I. Distribution de vitesses d'un gaz

I.1 Libre parcours moyen

Les molécules des gaz subissent d'incessantes collisions, entre elles et avec les bords du récipient.

Par définition, on appelle **libre parcours moyen** ℓ la distance moyenne parcourue par une particule entre deux collisions successives.

On peut en calculer son expression via une théorie des collisions :

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2} n^* \sigma} \text{ avec } n^* = \text{densité volumique du gaz}$$
$$\sigma = \text{section efficace de collision} = \pi d^2$$
$$d = \text{diamètre moléculaire}$$

Retenons que dans un gaz à T et P normales, $\ell \sim 10^{-7}$ m.

I.2 Propriétés de la distribution des vitesses

À un instant donné les molécules ont des vitesses différentes, et une molécule donnée voit sa vitesse varier à chaque collision. On notera $\langle a \rangle$ la valeur moyenne¹ d'une grandeur a .

La distribution des vitesses à l'équilibre thermodynamique possède certaines caractéristiques :

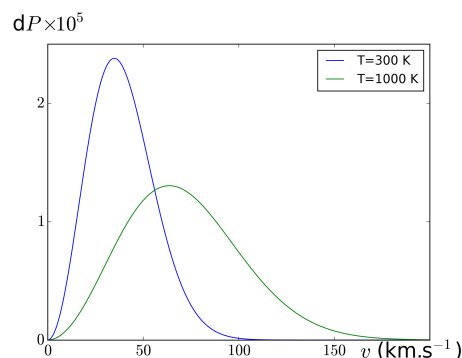
- elle est **homogène** : identique dans n'importe quel élément de volume mésoscopique $d\tau$;
- elle est **isotrope** : les différentes directions sont équiprobables (pas de direction privilégiée pour le mouvement).

Par conséquent, $\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$.

HP : distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann : on considère un fluide de N molécules identiques de masse m , en équilibre thermodynamique avec un thermostat de température T . La probabilité pour une particule d'avoir une vitesse \vec{v} de norme comprise entre v et $v + dv$ est

$$dP(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) 4\pi v^2 dv \quad (1)$$

k_B étant la constante de Boltzmann.



I.3 Vitesse quadratique moyenne

Par définition, la vitesse quadratique moyenne est

$$u^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

À partir de la distribution de Maxwell-Boltzmann, on peut montrer que $u^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$. L'ordre de grandeur est de $500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour l'air ambiant.

II. Pression cinétique

On considère un élément de surface mésoscopique dS sur la paroi fixe d'un récipient contenant un fluide. Avec l'agitation thermique, de nombreuses molécules viennent heurter cette surface dS , exerçant une force $\delta \vec{f} = P d\vec{S} = P dS \vec{e}_x$, donc apportant une quantité de mouvement $\delta \vec{p} = P d\vec{S} dt$.

On cherche donc à calculer la variation de quantité de mouvement pour obtenir l'expression de la pression. On se place dans le modèle du gaz parfait monoatomique : les particules sont ponctuelles et sans interaction entre elles.

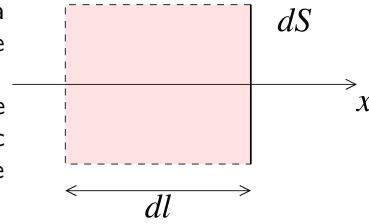
1. Principe ergodique (HP) : À l'équilibre thermodynamique, calculer la moyenne temporelle d'une grandeur (sur un temps $\gg \tau$, temps moyen entre deux collisions) revient au même que calculer la moyenne instantanée sur un grand

nombre de particules. Pour la vitesse par exemple $\frac{1}{T} \int_0^T \vec{v}_i(t) dt = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \vec{v}_k$, si $T \gg \tau$ et $N \gg 1$.

II.1 Modèle simple unidimensionnel

On suppose pour simplifier que toutes les molécules se déplacent à la vitesse u^* , et dans un premier temps qu'elles se déplacent dans une seule direction $\pm \vec{e}_x$.

On considère d'abord le choc d'une unique molécule de masse m se déplaçant vers la paroi à la vitesse $\vec{v} = u^* \vec{e}_x$. On suppose que le choc est élastique (énergie cinétique conservée), la particule repart après le choc avec une vitesse $\vec{v}' = -u^* \vec{e}_x$.



Notons que, bien que la paroi subisse une variation de quantité de mouvement, cette dernière reste immobile (d'autres forces s'exerçant sur cette dernière, liées à la cohésion de la matière composant la paroi, entre autres).

La molécule voit donc sa quantité de mouvement varier de $\Delta \vec{p}_{\text{molécule}} = m \vec{v}' - m \vec{v} = -2mu^* \vec{e}_x$. À cause de ce choc, l'élément de surface dS de la paroi voit donc sa quantité de mouvement varier de la quantité opposée, d'après le principe des actions réciproques (la force exercée par les molécules sur la paroi est l'opposée de la force exercée par la paroi sur les molécules) :

$$\Delta \vec{p}_1 = 2mu^* \vec{e}_x \quad (2)$$

Les interactions entre molécules étant négligées (gaz parfait), pendant l'intervalle de temps dt , les molécules se déplacent de

$$d\ell = u^* dt$$

Les molécules cognant l'élément de surface dS entre t et $t + dt$ se situent donc dans un volume

$$d\tau = dS d\ell = u^* dS dt \quad (3)$$

Dans ce volume, il y a $\delta N = n^* d\tau$ molécules, où n^* est la densité volumique de molécules. La moitié de ces molécules vont vers la paroi, ce qui fait donc $\frac{1}{2} \delta N$ chocs pendant dt , soit un transfert de quantité de mouvement :

$$\delta \vec{p} = \frac{1}{2} \delta N \Delta \vec{p}_1 = n^* m u^{*2} dS dt \vec{e}_x \quad (4)$$

II.2 Modèle simple tridimensionnel

On tient maintenant compte simplement du caractère tridimensionnel de l'espace en disant qu'un tiers des molécules se déplace selon $\pm \vec{e}_x$ (donc $1/6$ selon $+\vec{e}_x$), un tiers selon $\pm \vec{e}_y$ et un tiers selon $\pm \vec{e}_z$. Seules celles se déplaçant selon \vec{e}_x cognent la paroi, on a donc seulement

$$\delta \vec{p} = \frac{1}{3} n^* m u^{*2} dS dt \vec{e}_x = P d\vec{S} dt, \text{ soit :}$$

$$P = \frac{1}{3} n^* m u^{*2} \quad (5)$$

Remarques :

- Le calcul reste valable sans paroi solide, au milieu du gaz : la quantité de mouvement $-mu^* \vec{e}_x$ de la particule qui a rebondi correspond alors à la quantité de mouvement d'une particule qui se situait à droite de dS et qui a donc été **perdue** par le gaz à droite de dS , tandis que la molécule qui a traversé dS vers la droite apporte sa quantité de mouvement au gaz à droite. On a donc à nouveau une variation de la quantité de mouvement du gaz à droite de dS de $mu^* \vec{e}_x - (-mu^* \vec{e}_x)$.
- Ce modèle simple donne la bonne dépendance en les différents paramètres, mais le facteur $\frac{1}{3}$ n'a aucune raison d'être juste *a priori*. Cependant, un calcul statistique plus rigoureux qui tient compte du fait que les molécules vont dans toutes les directions et ont des vitesses différentes données par la distribution de Maxwell-Boltzmann donne exactement le même résultat.

III. Température cinétique

III.1 Définition

La température décrit l'agitation thermique des molécules, leur énergie cinétique moyenne, sans mouvement d'ensemble du gaz. On définit ainsi la température cinétique T d'un gaz parfait monoatomique comme proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne d'une molécule :

$$\langle e_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (6)$$

Le facteur numérique sans dimension $\frac{3}{2}$ est spécifique du gaz parfait monoatomique² mais on a toujours $T \propto \langle e_c \rangle$.

* Or on a $\langle e_c \rangle = \langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \frac{1}{2}mu^{*2}$ donc

$$\langle e_c \rangle = \frac{1}{2}mu^{*2} = \frac{3}{2}k_B T \quad (7)$$

III.2 Équation d'état

On peut alors éliminer u^* dans $P = \frac{1}{3}n^*mu^{*2}$, on obtient

$$P = n^*k_B T \quad (8)$$

* qu'on peut réécrire, avec la quantité de matière n et la constante des gaz parfaits R , en utilisant $n^* = N/V = nN_A/V$ et $k_B = R/N_A$:

$$PV = nRT \quad (9)$$

On démontre ainsi l'équation d'état des gaz parfaits, trouvée expérimentalement avec des gaz réels à basse pression, ce qui montre que la température cinétique ainsi définie s'identifie bien avec la température absolue $T = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{PV}{nR}$.

III.3 Énergie interne

L'énergie interne U est la somme de l'énergie cinétique microscopique et de l'énergie potentielle d'interaction entre les particules du système :

$$U = E_c^\mu + E_p^{\text{int}} \quad (10)$$

avec $E_c^\mu = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}mv_i^2$ (pour un gaz parfait monoatomique).

Dans un système macroscopique, le nombre N de particules étant très grand (de l'ordre de 10^{23}), les fluctuations sont négligeables³,

$$E_c^\mu = \langle E_c^\mu \rangle = N \times \frac{1}{2}mu^{*2} \quad (11)$$

Dans un gaz parfait, il n'y a pas d'interactions entre particules donc $E_p^{\text{int}} = 0$ donc

$$U = E_c^\mu = \frac{1}{2}Nmu^{*2} = \frac{3}{2}Nk_B T \quad (12)$$

Pour un gaz parfait monoatomique, on a donc :

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}nRT = C_v T \quad \text{avec } C_v = \frac{3}{2}nR \quad (13)$$

Pour un gaz parfait non monoatomique, on a encore U qui ne dépend que de la température : $dU = C_V(T) dT$ mais avec une capacité thermique $C_V(T)$ différente, qu'on peut considérer constante dans des intervalles réduits de température.

2. Grossièrement, on peut dire qu'on a $\frac{1}{2}k_B T$ par degré de liberté intervenant dans l'énergie cinétique. Le facteur 3 correspond aux 3 degrés de liberté de translation d'une molécule monoatomique. Pour un gaz parfait diatomique, il faut aussi tenir compte des deux degrés de liberté de rotation autour des axes perpendiculaires à l'axe de la molécule.

3. HP : les fluctuations relatives sont de l'ordre de $1/\sqrt{N}$, autrement dit avec 10^{24} molécules, l'énergie cinétique microscopique par exemple présente des fluctuations de l'ordre de 0,0000000001 %