

Description microscopique d'un gaz parfait

(14/08/22)

Commençons par rappeler la loi des gaz parfaits :

$$PV = nRT \quad (1)$$

Avec P la pression en pascals, V le volume en m^3 , n le nombre de moles, R une constante et T la température en kelvins. On souhaite discuter en nombre de molécules plutôt qu'en nombre de moles; on pose alors:

$$N = n \times N_A \text{ et } k = \frac{R}{N_A}$$

Où N désigne ce nombre de molécules/particules et où N_A est la constante d'Avogadro ($N_A \approx 6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Ceci nous permet de réécrire (1) :

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

Qui est nettement plus intuitif d'un point de vue physique. Si l'on reprend l'idée de *température* comme étant la tendance d'un système à échanger de l'énergie, on aimerait trouver une expression pour relier température et énergie cinétique.

Imaginons le dispositif suivant : on place une particule quelconque dans une chambre de longueur L , enfermée par un piston d'aire A . Alors, le volume V de la chambre, assimilée à un cylindre, est $V = LA$. On souhaite calculer la pression exercée sur le piston.

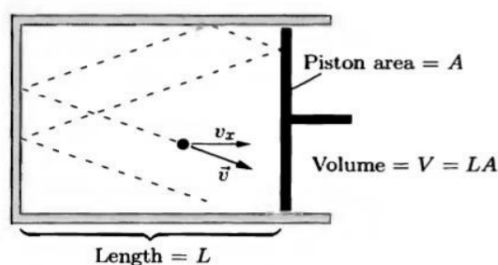


Figure 1. Chambre et piston, contenant l'unique particule

La particule se déplace à vitesse \vec{v} dans la chambre ; mais puisqu'on cherche à calculer la pression exercée sur le piston, seule la composante en x nous intéresse. De manière périodique, la particule vient frapper contre le piston et exercer une certaine force \vec{F} . On peut alors écrire que la pression c'est le rapport entre la force exercée par la particule et l'aire du piston :

$$\bar{P} = \frac{F_x \text{ sur le piston}}{A}$$

Ce qui se réécrit, d'après la troisième loi de Newton,

$$\bar{P} = \frac{-F_x \text{ sur la particule}}{A}$$

Or, puisque $\vec{F} = m \vec{a}$,

$$\bar{P} = -\frac{m \bar{a}_x}{A} = -\frac{m}{A} \left(\frac{\Delta v_x}{\Delta t} \right) \quad (3)$$

Disons que la particule fait des aller-retours sur toute la longueur de la chambre. Alors, entre 2 chocs contre le piston, il s'est écoulé

$$\Delta t = \frac{2L}{v_x}$$

Si les chocs sont complètement élastiques, alors avant que la particule ne rentre en contact avec le piston, sa vitesse est v_x , puis - une fois qu'elle frappe contre ce dernier - sa vitesse est simplement $-v_x$. Ceci nous permet d'écrire Δv_x comme :

$$\Delta v_x = (v_{x,\text{finale}}) - v_{x,\text{initiale}} = -2v_x$$

Ce qui nous permet de réécrire (3).

$$\bar{P} = -\frac{m}{A} \frac{-2v_x}{2L/v_x} = \frac{m}{A} \frac{\overline{v_x^2}}{L} = \frac{m \overline{v_x^2}}{V} \quad (4)$$

Si notre système comportait N particules n'interagissant pas entre elles (ou suffisamment peu pour que cela soit négligeable), alors la pression moyenne totale serait la somme des pressions moyennes. Et puisque si les chocs sont suffisamment nombreux et récurrents, on peut dire que la pression n'est plus moyenne, discrète, mais continue et donc retirer la notation \bar{P} . L'équation (4), pour un système à N particules, s'écrit

$$PV = \sum_{i=1}^N m \overline{v_{x_i}^2}$$

Et, en faisant la moyenne du carré de la vitesse de toutes les particules, on a,

$$PV = Nm \overline{v_x^2} \quad (5)$$

On peut donc maintenant utiliser la loi des gaz parfaits pour relier vitesse et température car, d'après (2),

$$kT = m \overline{v_x^2}$$

Ce qui vous rappellera sûrement l'expression moyenne de l'énergie cinétique¹, pour peu que l'on y adjoigne un facteur ...

$$\bar{K}_x = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} kT$$

En réalisant que cette équation se tient dans les trois directions, il est possible d'exprimer directement l'énergie cinétique moyenne :

$$\bar{K} = \frac{1}{2} m (\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) = \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT = \frac{3}{2} kT \quad (6)$$

Ce qui nous permet de relier énergie cinétique et température. Ainsi, **la température d'un système, c'est l'énergie cinétique moyenne de ses particules** (multipliée par un certain coefficient).

1. On parle ici d'énergie cinétique de translation. En effet, pour des corps simples - ici des particules imaginées comme des billes - il n'est pas possible de faire des rotations (invariantes par symétrie), ce qui ne serait pas le cas pour des molécules comme l'eau. Il faudrait donc trouver une formule pour calculer cette énergie cinétique de rotation moyenne.

Bonus : vitesse quadratique moyenne

On peut tirer de l'équation (6) la vitesse quadratique moyenne,

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3 k T}{m}} \quad (7)$$

Notons qu'il est souvent utile de réécrire,

$$\begin{aligned} v_{\text{rms}} &= \sqrt{\frac{3 R T}{m N_A}} \quad \text{avec } M = m \times N_A \text{ (masse molaire)} \\ &= \sqrt{\frac{3 R T}{M}} \end{aligned} \quad (8)$$

Exemple. On cherche à calculer v_{rms} d'un atome d'azote aux CNTP. En appliquant (8), on trouve

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3 \times 8,31 \times 300}{0,014}} \approx 730 \text{ m/s}$$