

Chapitre 2

Le modèle du gaz parfait et ses limitations

Sommaire

2.1	Théorie cinétique des gaz parfaits	42
2.2	Equation d'état des gaz parfaits	47
2.3	Energie interne des gaz parfaits	50
2.4	Limites du modèle des gaz parfaits	52

Tout gaz a des propriétés macroscopiques particulièrement simples lorsqu'il est très dilué. Ceci est aussi bien valable pour les gaz monoatomiques tels que les gaz rares (He, Ne, Ar, Kr) que pour les gaz diatomiques (H_2 , O_2 , N_2). On appelle *gaz parfait* l'état vers lequel tendent tous les gaz lorsque leur dilution tend vers l'infini. Ce chapitre décrit en détail le modèle du gaz parfait.

2.1 Théorie cinétique des gaz parfaits

La théorie cinétique permet d'établir l'équation d'état des gaz parfaits à partir uniquement de considérations microscopiques.

2.1.1 Hypothèses

On prendra comme définition d'un gaz parfait un gaz vérifiant les propriétés suivantes :

1. le gaz parfait est constitué d'atomes ou de molécules identiques, supposés ponctuels et sans interaction entre eux. Ceci implique que la distance moyenne entre constituants du gaz est grande devant la portée des forces intermoléculaires (typiquement 1 \AA). On a donc bien affaire à un gaz dilué
2. les seules actions qui s'exercent sur les constituants du gaz sont les collisions supposées élastiques entre molécules et surtout sur les parois du récipient
3. la répartition statistique des vecteurs vitesse dans un volume $d\tau$ mésoscopique est la même à chaque instant. On dit qu'elle est *homogène*

4. la répartition statistique des vitesses (c'est à dire des modules des vecteurs vitesse) dans un volume $d\tau$ mésoscopique est la même à chaque instant. On dit qu'elle est *stationnaire*. Cette hypothèse traduit la notion d'équilibre thermodynamique décrite au § 1.3.2
5. chaque direction de l'espace est équiprobable pour les vecteurs vitesse (la distribution des vitesses est *isotrope*)

L'énergie totale e_{tot} des molécules d'un gaz peut s'écrire :

$$e_{tot} = e_{c_{Translation}} + e_{c_{Rotation}} + e_{c_{Vibration}} + e_p$$

en fonction des énergies cinétiques de translation, de rotation et de vibration et de l'énergie potentielle d'interaction e_p . Dans le cadre du modèle des gaz parfaits, on a $e_{c_{Rotation}} = e_{c_{Vibration}} = 0$ car les molécules sont supposées ponctuelles, et $e_p = 0$ car les molécules étant très éloignées les unes des autres, il n'y a pas d'énergie potentielle d'interaction. On a donc simplement :

$$e_{tot} = e_{c_{Translation}}$$

donc conservation de l'énergie cinétique de translation $e_{c_{Translation}}$ lors d'un choc élastique.

2.1.2 Loi de distribution des vitesses

On va étudier dans ce paragraphe la distribution des vitesses dans un gaz parfait en équilibre thermodynamique. Elle a été établie dans ce cas particulier par **Maxwell** en 1860 et retrouvée en 1880 par **Boltzmann** dans le cadre plus général de sa statistique.

On représente une vitesse \vec{v} par un point de coordonnées cartésiennes (v_x, v_y, v_z) dans un espace à trois dimensions appelé *espace des vitesses*. On cherche à déterminer la fraction du nombre total de molécules dont le vecteur vitesse est représenté dans l'espace des vitesses par un point contenu dans l'élément de volume $d^3\vec{v} = dv_x dv_y dv_z$ autour de \vec{v} . On notera cette fraction $f(\vec{v}) d^3\vec{v}$ car elle est proportionnelle à $d^3\vec{v}$. C'est la probabilité dP de trouver une molécule représentée par un point dans $d^3\vec{v}$. On note m la masse des molécules et T la température du gaz. A partir des hypothèses d'uniformité de répartition des molécules en l'absence de champ (par exemple le champ de pesanteur) et d'isotropie des vitesses, on peut montrer que :

$$dP = f(\vec{v}) d^3\vec{v} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m v^2}{2k_B T}} d^3\vec{v}$$

où k_B est la *constante de Boltzmann*¹. La fonction $f(\vec{v})$ s'appelle la *distribution de Maxwell des vitesses*. C'est une densité de probabilité qui ne dépend que du module de la vitesse (les molécules sont par hypothèse distribuées de manière isotrope). C'est pourquoi on la note indifféremment $f(\vec{v})$ ou $f(v)$. On peut facilement en déduire :

- la probabilité dP_x pour que la composante de la vitesse d'une molécule selon l'axe Ox soit comprise entre v_x et $v_x + dv_x$:

$$dP_x = F(v_x) dv_x = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-\frac{m v_x^2}{2k_B T}} dv_x$$

où l'on a introduit la densité de probabilité $F(v_x)$

1. On rappelle que la relation reliant la constante de Boltzmann k_B et la *constante des gaz parfaits* R est :

$$\frac{k_B}{m} = \frac{R}{M}$$

où m est la masse de la particule et M la masse molaire.

– la probabilité $F(v) dv$ qu’une molécule ait le module de sa vitesse compris entre v et $v + dv$:

$$F(v) dv = f(v) 4\pi v^2 dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m v^2}{2 k_B T}} dv$$

où l’on a introduit la densité de probabilité $F(v)$ représentée sur les figures 2.1 et 2.2 à diverses températures et pour plusieurs gaz

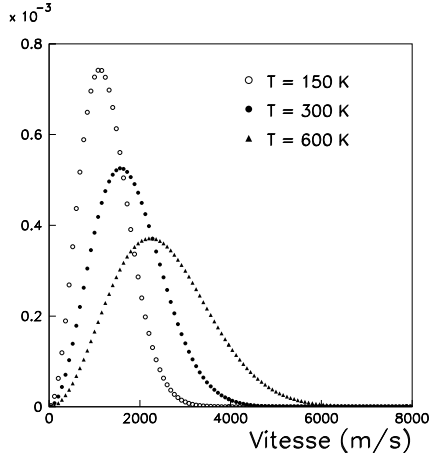


FIGURE 2.1 – Distribution de probabilité du module de la vitesse de molécules d’hydrogène à plusieurs températures

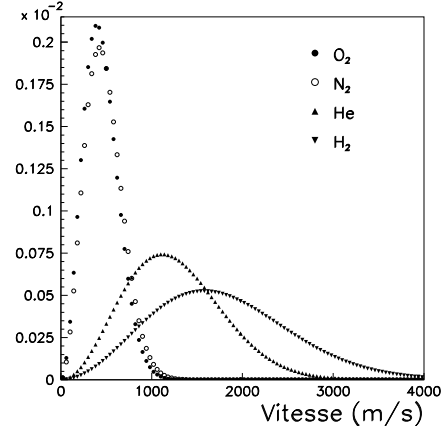


FIGURE 2.2 – Distribution de probabilité du module de la vitesse de molécules de plusieurs gaz à $T = 300$ K

Des calculs classiques permettent de montrer que la vitesse quadratique moyenne u (définie par $u^2 = \overline{v^2}$), la vitesse moyenne v_m et la vitesse la plus probable v^* (définie comme étant la vitesse de probabilité maximale) s’écrivent respectivement :

$$u = \sqrt{3 \frac{k_B T}{m}} \quad v_m = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k_B T}{m}} \approx 0,921 u \quad v^* = \sqrt{2 \frac{k_B T}{m}} \approx 0,816 u \quad (2.1)$$

La relation ci-dessus donnant u en fonction de T et m est parfois appelée *loi de Graham*. La table 2.1 résume les valeurs de v^* , v_m et u pour quelques gaz. On peut remarquer que ces vitesses sont faibles devant la vitesse c de la lumière dans le vide ce qui justifie le traitement classique du problème.

La distribution de Maxwell est valable quelles que soient les interactions entre molécules et s’applique non seulement aux gaz parfaits mais également aux fluides réels car elle ne suppose que les lois de la mécanique classique.

2.1.3 Pression cinétique

La pression que le gaz exerce sur les parois du récipient est due aux chocs des molécules sur ces parois². Il existe plusieurs méthodes pour calculer cette pression. On utilise dans ce paragraphe une démonstration basée sur le transfert de quantité de mouvement de chaque particule. On trouvera dans [34, page 445] une autre démonstration basée sur le théorème du viriel.

Pour un choc frontal, la conservation de la quantité de mouvement normale à la surface s’écrit (figure 2.3) :

$$m \vec{v}_i = m \vec{v}_f + \vec{p} \quad (2.2)$$

2. Cette hypothèse a été proposée par **Bernouilli** en 1738.

	Vitesse la plus probable v^*	Vitesse moyenne v_m	Vitesse quadratique moyenne u
Hydrogène H_2	1580	1780	1930
Helium He	1120	1260	1360
Azote N_2	420	470	520
Oxygène O_2	390	440	480

TABLE 2.1 – Vitesse la plus probable v^* , vitesse moyenne v_m et vitesse quadratique moyenne u pour quelques gaz à $T = 300$ K (en m/s)

où \vec{v}_i et \vec{v}_f sont les vitesses initiale et finale de la molécule de masse m et \vec{p} la quantité de mouvement transférée à la paroi. La conservation de l'énergie cinétique s'écrit :

$$\frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2} m v_f^2 + \frac{p^2}{2M} \quad (2.3)$$

où M est la masse de la paroi. Comme $M \rightarrow \infty$, on déduit de (2.2) et (2.3) que :

$$\vec{p} = 2m \vec{v}_i \quad (2.4)$$

Pour un choc oblique, il y a conservation de la quantité de mouvement transverse ($\vec{v}_{iy} = \vec{v}_{fy}$) et la relation (2.4) s'écrit finalement :

$$\vec{p} = 2m \vec{v}_x \quad (2.5)$$

Dans tous les cas, lors d'un choc élastique sur une paroi fixe, cette dernière reçoit deux fois la quantité de mouvement normale initiale.

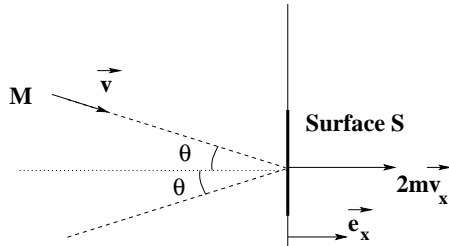


FIGURE 2.3 – Quantité de mouvement transférée à la paroi par chaque molécule

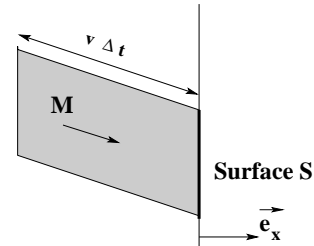


FIGURE 2.4 – Volume initiallement occupé par les molécules qui viennent heurter la paroi pendant Δt

On suppose tout d'abord que toutes les molécules ont la même vitesse \vec{v} . Celles qui pourront atteindre la surface S pendant l'intervalle de temps Δt se trouvent initialement dans le cylindre de base S et de génératrices parallèles à \vec{v} et de longueur $|\vec{v}| \Delta t$ (figure 2.4). Le volume de ce cylindre est $\mu = S |\vec{v}_x| \Delta t$. Le nombre de molécules venant frapper la paroi pendant Δt est donc $\mu N / 2V$ (où le facteur $1/2$ vient du fait que seules les molécules allant vers la paroi doivent être prises en compte ce qui implique également $v_x > 0$). La quantité de mouvement totale P_x reçue par la surface S et la force moyenne $\langle F \rangle$ exercée sur la paroi pendant Δt sont donc :

$$P_x = \frac{\mu N}{2V} \times 2m v_x = \frac{S \Delta t N m}{V} v_x^2 \quad \text{soit} \quad \langle F \rangle = \frac{\langle P_x \rangle}{\Delta t} = \frac{SNm}{V} \langle v_x^2 \rangle \quad (2.6)$$

puisque pour prendre en compte le fait que toutes les molécules n'ont pas la même vitesse, il suffit de remplacer v_x^2 dans (2.6) par sa moyenne $\langle v_x^2 \rangle$.

On a de plus $\langle v^2 \rangle = u^2 = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$ où la vitesse quadratique moyenne u est définie telle qu'au § 2.1.2. Les trois termes $\langle v_x^2 \rangle$, $\langle v_y^2 \rangle$ et $\langle v_z^2 \rangle$ sont égaux car les trois axes jouent le même rôle, d'où³ :

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

La pression $p = \langle F \rangle / S$ du gaz s'exprime donc simplement par :

$$p = \frac{N m u^2}{3 V} \quad (2.7)$$

en fonction de la vitesse quadratique moyenne u . On l'appelle la *pression cinétique*. En faisant apparaître l'énergie cinétique de translation totale des molécules :

$$U_t = N \times \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = N \times \frac{1}{2} m u^2 \quad (2.8)$$

on montre que la pression cinétique p d'un gaz contenu dans un volume V est reliée à l'énergie cinétique de translation totale U_t par la *relation de Bernoulli* :

$$p V = \frac{2}{3} U_t \quad (2.9)$$

On peut montrer que le nombre de chocs par seconde sur la surface dS est donné par $1/4 n^* v_m dS$ où n^* représente la densité volumique de molécules dans le gaz en équilibre thermodynamique à la température T . Pour de l'hydrogène H_2 dans les conditions normales de température et de pression (§ 2.2.5), on trouve $1,2 \cdot 10^{22}$ chocs par seconde sur une surface de 1 mm^2 .

2.1.4 Température cinétique

Les relations (2.1) montrent que la température peut être considérée comme une mesure du degré d'agitation des molécules. On peut donc la définir comme une quantité T proportionnelle à l'énergie cinétique de translation moyenne :

$$\frac{U_t}{N} = \frac{3}{2} k_B T \quad (2.10)$$

où k_B est la constante de Boltzmann qui sera déterminée par un choix judicieux d'unité. Le facteur $3/2$ se justifie en Physique Statistique. On peut remarquer que cette définition est compatible avec la relation (2.1) qui donnait $u = \langle v^2 \rangle$. L'énergie cinétique de translation par molécule est indépendante de la molécule. Pour $T = 300 \text{ K}$, on a $k T \approx 1/40 \text{ eV} = 0,025 \text{ eV}$.

3. Ceci traduit le *théorème d'équipartition de l'énergie* qui stipule que pour tout système en contact avec un thermostat à la température T , la valeur moyenne de toute contribution quadratique d'un paramètre dans l'expression de l'énergie vaut $k_B T/2$ (on en trouvera une démonstration dans [23, page 333] ou [34, page 50]). Par exemple, dans le cas d'un oscillateur harmonique à un degré de liberté, l'énergie s'écrit sous forme de deux termes quadratiques :

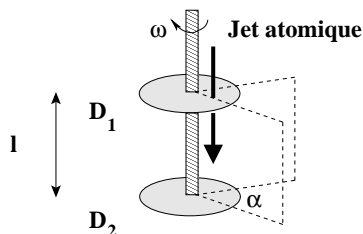
$$E = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} k x^2 \quad \text{soit} \quad \langle E \rangle = 2 \times \frac{1}{2} k_B T = k_B T$$

Dans le cas qui nous concerne ici, n'ayant pas d'énergie potentielle, on aura :

$$E = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2 \quad \text{soit} \quad \langle E \rangle = 3 \times \frac{1}{2} k_B T = \frac{3}{2} k_B T$$

d'où l'expression connue (mais fautive dans le cas général) : $1/2 k_B T$ par degré de liberté ...

Exercice 2.1 : Vérification expérimentale de la distribution de Maxwell des vitesses



La distribution des vitesses de Maxwell dans un jet atomique peut être étudiée par la *méthode d'Eldridge* : deux disques D_1 et D_2 coaxiaux et solidaires, distants de $l = 40$ cm, tournent à la même vitesse angulaire $\omega = 8000$ tr/min.

Les atomes du jet pénètrent par un orifice percé dans D_1 en position $\alpha = 0$ à l'instant $t = 0$. Ils viennent ensuite se déposer sur D_2 en position α à l'instant t .

1. Quelle est la relation entre α et la vitesse v des atomes du jet ?
 2. Montrer que la densité angulaire est proportionnelle à $v^5 e^{-mv^2/2k_B T}$
 3. Sachant que l'épaisseur e du dépôt sur le disque D_2 est proportionnelle à la densité angulaire, déduire du maximum de la courbe donnant la densité angulaire la masse m des atomes
- Application numérique sachant que $\alpha_{max} = 51,2^\circ$ et que la température du four est 450 K.

2.2 Equation d'état des gaz parfaits

2.2.1 Equation d'état des gaz parfaits

La comparaison des formules (2.9) et (2.10) donne immédiatement *l'équation d'état des gaz parfaits* :

$$pV = Nk_B T \quad \text{ou} \quad pV = nRT \quad (2.11)$$

en appelant $n = N/\mathcal{N}_A$ le nombre de moles du gaz. Une *mole* est par définition la quantité de matière qui contient un nombre de molécules égal au *nombre d'Avogadro* \mathcal{N}_A lui-même défini comme le nombre d'atomes contenus dans 12 g de carbone 12, soit $\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23}$. Les constantes R , k_B et \mathcal{N}_A sont reliées par $R = k_B \mathcal{N}_A$.

2.2.2 Echelle de température

La relation (2.11) définit la température absolue T par le choix des constantes k_B ou R ou, de manière équivalente, par le choix d'un point fixe. Par convention, on fixe à 273,16 le point triple de l'eau pure⁴. Le choix du degré Kelvin comme unité de température absolue détermine la constante de Boltzmann k_B .

Dans la vie courante, on utilise plutôt l'échelle des degrés *Celsius* définie par :

$$t(^{\circ}C) = T(K) - 273,15$$

Les nombres 273,15 et 273,16 ont été choisis pour que la température de fusion de la glace et la température de la vapeur d'eau bouillante (toutes les deux sous la pression atmosphérique) soient 0 °C et 100 °C respectivement.

4. Comme on le verra au chapitre 7, le point triple de l'eau pure est le seul état où l'on peut trouver simultanément de l'eau pure sous forme liquide, solide et gazeuse.

Une autre échelle, l'échelle **Fahrenheit**, est utilisée dans certains pays. Par convention, elle attribue désormais 32 °F au point de fusion de la glace et 212 °F à la température d'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique⁵. La relation entre ces deux échelles empiriques est :

$$T(^{\circ}C) = \frac{5}{9} [T(^{\circ}F) - 32]$$

2.2.3 Lois des gaz "historiques"

Enoncés "historiques"

Une des premières lois sur les gaz est due à **Boyle** (en 1663) et à **Mariotte** (en 1676) qui ont montré indépendamment que pour une température donnée T , le volume V d'un gaz était relié à sa pression p par une loi du type :

$$V = \frac{F_1(T)}{p} \quad (2.12)$$

où F_1 est une fonction de la température T (la température utilisée alors correspondait à une échelle empirique, mais rien n'empêche de formuler cette loi avec la température absolue). **Gay-Lussac** montra que V/T est une fonction de la pression p :

$$\frac{V}{T} = F_2(p) \quad (2.13)$$

Charles montra qu'à volume constant, la pression est proportionnelle à la température absolue :

$$p = F_3(V) T \quad (2.14)$$

Enfin, en 1811, **Avogadro** introduisit l'hypothèse qu'à températures et pressions égales, des volumes égaux d'un gaz quelconque contiennent des nombres égaux de molécules, c'est à dire que sous des conditions de températures et de pression identiques, le volume d'un gaz est proportionnel au nombre de moles de ce gaz. En notant n le nombre de moles du gaz, on peut traduire ceci par :

$$pV = n F_4(T) \quad (2.15)$$

Liens avec la loi des gaz parfaits

La combinaison des trois équations (2.12), (2.13) et (2.15) redonne la loi des gaz parfaits. Il est trivial de vérifier que les gaz parfaits suivent toutes les lois données ci-dessus. On va montrer que réciproquement, si un gaz suit les lois de Charles et de Gay-Lussac, alors il est parfait. D'après la loi de Gay-Lussac, on a $V = T \phi(p)$ où $\phi(p)$ est une fonction de la pression. D'après la loi de Charles, on a de plus $p = T \Psi(V)$ où $\Psi(V)$ est une fonction du volume. D'où $V \Psi(V) = p \phi(p)$. Cette valeur ne peut être qu'une constante notée r que l'on relie à Ψ et ϕ par $\Psi(V) = r/V$ et $\phi(p) = r/p$. D'où :

$$pV = T \frac{r}{V} \times V = rT$$

qui montre que le gaz est un gaz parfait.

5. Originellement, **Fahrenheit** a utilisé comme points fixes la température du corps humain et la température d'un mélange de glace pilée et de sel d'ammoniac, l'intervalle total étant divisé en 96 degrés.

2.2.4 Mélange de gaz parfaits - Mélange idéal

Un mélange de gaz parfaits obéira à la *loi des pressions partielles* ou *loi de Dalton* : la pression exercée par chaque composant du mélange est indépendante des autres composants et chaque *pression partielle* p_k suit la loi des gaz parfaits. On a donc, en appelant N_k le nombre de molécules du composant k du mélange :

$$p_k V = N_k k_B T \quad \text{avec évidemment} \quad \sum_k p_k = p \quad (2.16)$$

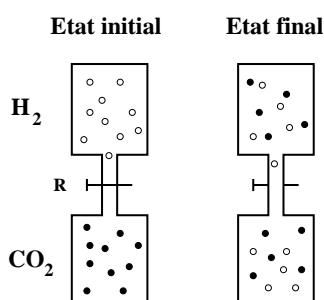
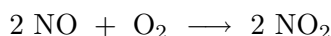


FIGURE 2.5 – Expérience de Berthollet. Dans l'état initial, les deux gaz sont à la même température et à la même pression. Au bout d'un certain temps, ils se mélangent et la pression totale ne varie pas

Il faut toutefois faire attention à ce qui peut se produire pendant le mélange de deux gaz individuellement supposés parfaits. On considère par exemple deux volumes V_1 et V_2 d'hydrogène H_2 et de dioxyde de carbone CO_2 initialement distincts tels que décrits sur la figure 2.5, dans les mêmes conditions initiales de température et de pression (expérience dite de **Berthollet**). L'ouverture du robinet R met les deux gaz en communication. Au bout d'un temps suffisamment long, les deux gaz sont mélangés et l'expérience montre que la pression n'a pas varié. On a réalisé un *mélange idéal*. Ce mélange se fait grâce à l'agitation thermique des molécules qui fait passer des molécules d'un récipient vers l'autre.

Remarque 1 : Le fait que l'hydrogène soit plus léger que le dioxyde de carbone ne joue pas. Ces deux gaz peuvent être considérés comme des gaz parfaits s'ils sont suffisamment dilués. La pression finale est égale à la somme des pressions partielles calculées sur le volume $V_1 + V_2$ et suit bien la loi de Dalton.

Remarque 2 : Par contre, si l'on répète l'expérience de Berthollet avec de l'oxygène O_2 et du monoxyde d'azote NO , le résultat sera différent. Individuellement, ces deux gaz peuvent être considérés comme des gaz parfaits s'ils sont suffisamment dilués, mais ils auraient réagi chimiquement l'un avec l'autre lors du mélange pour donner du dioxyde d'azote NO_2 selon :



et la pression finale aurait été environ 2/3 de la pression initiale.

2.2.5 Conditions "normales"

On dira qu'un gaz est dans les *conditions normales de température et de pression* si sa température vaut $T_0 = 273,15$ K et sa pression $p_0 = 101325$ Pa⁶, soit exactement une atmosphère. Dans ces conditions, le volume V_m (parfois appelé *volume molaire normal*) occupé par une mole de gaz vaut :

$$V_m = \frac{RT_0}{p_0} = 22,414 \text{ } \ell/\text{mole}$$

6. L'unité légale de la pression est le pascal (Pa), mais on la trouve parfois exprimée dans d'autres unités. Il est bon de retenir la correspondance suivante : $1 \text{ atm} = 1 \text{ bar} \approx 10^5 \text{ Pa} \approx 760 \text{ mm de Hg} = 760 \text{ Torr}$.

2.3 Energie interne des gaz parfaits

2.3.1 Cas du gaz parfait monoatomique

Dans le modèle du gaz parfait, les molécules n'ont pas d'interaction entre elles. En considérant un gaz macroscopiquement au repos, la seule forme d'énergie disponible est donc l'énergie cinétique de translation des molécules, ce qui donne pour l'énergie totale :

$$U = \sum \frac{1}{2} m v^2$$

où v représente la vitesse de chaque molécule. Le nombre de molécules étant très élevé, l'énergie totale est égale à la valeur moyenne multipliée par le nombre de molécules :

$$U = N \times \overline{\frac{1}{2} m v^2} = N \times \frac{1}{2} m u^2$$

En remplaçant N par $n \mathcal{N}_A$ et u par son expression en fonction de la température (2.1), on obtient l'énergie interne du gaz parfait monoatomique qui ne dépend que de la température T du gaz :

$$U = \frac{3}{2} n R T \quad \text{soit} \quad \frac{U}{N} = \frac{3}{2} k_B T \quad (2.17)$$

On peut calculer l'énergie d'une mole à $T = 300$ K. On obtient $U = \frac{3}{2} \times 8,31 \times 300 = 3740$ J. C'est une énergie énorme (correspondant approximativement à la chute d'une masse de 1 kg de 370 m) mais qui n'est pas directement utilisable car elle correspond principalement à des mouvements désordonnés de molécules. L'un des buts originels de la thermodynamique était justement de préciser dans quelles conditions il est possible d'utiliser cette énergie (par exemple dans les machines thermiques).

2.3.2 Cas du gaz parfait diatomique

On a vu que pour un gaz parfait monoatomique, seul comptait le mouvement de translation des molécules pour la détermination de l'énergie cinétique. Dans le cas d'un gaz parfait diatomique, il faut également prendre en compte le mouvement des atomes dans le référentiel du centre de masse (mouvements de rotation et de vibration). L'énergie cinétique de chaque molécule est donc la somme de l'énergie cinétique de translation du centre de masse ($\frac{1}{2} m v_i^2$) et de l'énergie cinétique E_{ci}^* barycentrique qui tient compte des mouvements de rotation et de vibration dans le référentiel du centre de masse.

La mécanique quantique permet de montrer que pour exciter le premier niveau de rotation de la molécule diatomique, la température doit être au minimum T_r telle que :

$$T_r = \frac{2 \hbar^2}{I k_B}$$

où \hbar représente la constante de Planck et I le moment cinétique de la molécule. Pour l'hydrogène, on a $T_r \approx 340$ K. En dessous de cette température, les degrés de liberté de rotation se "bloquent" et l'énergie interne reste $3/2 k_B T$. Par contre, au delà de cette température, l'apparition de deux termes supplémentaires dans l'expression de l'énergie⁷ conduit, par application du théorème d'équipartition

7. Il y a trois degrés de liberté associés au mouvement de rotation de la molécule donc on s'attendrait à obtenir trois termes supplémentaires dans l'expression de l'énergie. En pratique, le moment d'inertie autour de l'axe joignant le centre des deux atomes étant très faible, on n'en considère que deux.

de l'énergie, à une énergie interne U telle que :

$$U = \frac{5}{2} n R T \quad \text{ou encore} \quad \frac{U}{N} = \frac{5}{2} k_B T \quad (2.18)$$

A plus haute température, on observe qu'une molécule diatomique voit son énergie cinétique tendre vers $7/2 k_B T$. Ceci s'interprète par le fait que l'énergie contient deux termes quadratiques supplémentaires (un terme d'énergie cinétique et un terme d'énergie potentielle) liés au mouvement de la molécule dans son référentiel du centre de masse. Toujours d'après le théorème d'équipartition de l'énergie, l'énergie interne doit donc augmenter de $k_B T$ pour atteindre $\frac{7}{2} k_B T$.

Il faut noter qu'aux alentours de $T = 300$ K, la plupart des gaz diatomiques usuels n'ont pas d'état de vibration et donc que l'énergie cinétique de leurs molécules est $5/2 k_B T$.

En résumé, on notera souvent l'énergie interne d'un gaz parfait sous la forme :

$$U = \frac{\ell}{2} n R T \quad (2.19)$$

où ℓ est abusivement appelé le *nombre de degrés de libertés des molécules du gaz* ($\ell = 3$ pour un gaz parfait monoatomique et $\ell = 3, 5$ ou 7 pour un gaz parfait diatomique).

La pression d'un gaz parfait peut donc s'écrire en fonction de l'énergie interne volumique $u = U/V$:

$$p = \frac{2}{\ell} u \quad (2.20)$$

2.3.3 Capacité thermique du gaz parfait

On définit la *capacité thermique à volume constant* C_V (ou *capacité calorifique à volume constant*) pour un gaz parfait par :

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

Cette grandeur (qui s'exprime en J K^{-1}) est évidemment extensive. On lui associe deux grandeurs intensives :

- la *capacité thermique* (ou *calorifique*) *molaire à volume constant* c_V telle que $C_V = n c_V$. Cette capacité c_V s'exprime en $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
- la *capacité thermique* (ou *calorifique*) *massique à volume constant* $c_V^{(m)}$ telle que $C_V = m c_V^{(m)}$.

Cette capacité $c_V^{(m)}$ s'exprime en $\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$

D'après ce qu'on a vu au paragraphe précédent, on peut facilement obtenir les variations de c_v pour un gaz parfait en fonction de la température (figure 2.6). Les transitions autour de T_r et T_v ne sont pas brutales car il y a toujours quelques molécules excitées même en dessous de la température de transition. Par exemple, l'hydrogène voit sa capacité calorifique s'écarter de $3/2 k_B T$ dès 80 K, alors que $T_r \approx 340$ K. Le nombre de molécules excitées augmente ensuite avec la température jusqu'à ce qu'elles soient toutes excitées⁸.

2.3.4 1^{ère} loi de Joule

On dira d'un gaz qu'il suit la *1^{ère} loi de Joule* si son énergie interne ne dépend que de sa température. On a vu ci-dessus qu'un gaz parfait suivait la 1^{ère} loi de Joule. Pour un gaz parfait, l'expression

8. On peut remarquer que dans ce modèle, c_v ne tend pas vers zéro quand T tend vers zéro comme cela devrait être le cas d'après le 3^{ème} principe (§ 12.2.1). Il faut toutefois se souvenir qu'on a supposé un gaz parfait et qu'il se liquéfiera en dessous d'une certaine température. Le modèle du gaz parfait n'est pas valable à basse température.

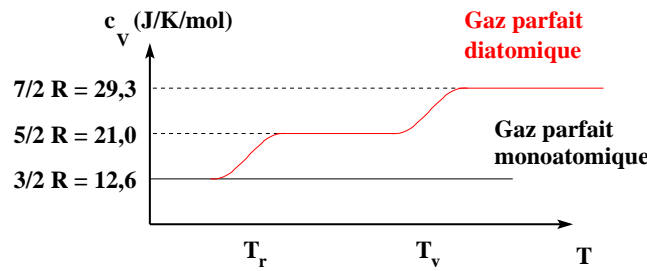


FIGURE 2.6 – Variation de la capacité calorifique c_V en fonction de la température pour un gaz parfait. Les températures de transition T_r et T_v dépendent de chaque gaz diatomique, mais encadrent en général la température ambiante

différentielle de la 1^{ère} loi de Joule sera donc :

$$dU = C_V dT = n c_V dT = m c_V^{(m)} dT \quad (2.21)$$

Cette relation est évidemment indépendante de la transformation que subit le gaz (et n'est pas réservée aux transformations isochores).

2.4 Limites du modèle des gaz parfaits

Dans le modèle du gaz parfait, les molécules n'exercent aucune force les unes sur les autres. Pour expliquer les propriétés des fluides réels, il faut prendre en compte ces forces intermoléculaires. La loi régissant ces forces n'est évidemment pas la loi de Coulomb puisque la charge électrique totale d'une molécule est nulle.

2.4.1 Force à grande distance

On regroupe sous le terme de *forces de van der Waals* les forces intermoléculaires attractives qui s'exercent sur les molécules d'un gaz. Ces forces sont de trois types différents et correspondent toutes à des interactions électrostatiques entre dipôles. Ces dipôles peuvent être *permanents* ou *induits*⁹.

Effet d'orientation - Force de Keesom

Cet effet résulte de l'interaction entre dipôles permanents des molécules polaires telles que HCl, NH₃ et H₂O. L'énergie d'interaction entre deux dipôles est fonction de leur orientation relative. A cause de l'agitation thermique, toutes les orientations sont possibles, mais elles ne sont pas équiprobables. **Keesom** a calculé en 1920 l'énergie moyenne d'interaction E_k à la température T dont on déduit la *force de Keesom* f_K :

$$f_k = C_K \frac{p^4}{T} \frac{1}{r^7} \quad (2.22)$$

où p est le moment dipolaire permanent des molécules, r la distance entre les molécules et C_K une constante.

9. On distingue deux types de molécules : les molécules, dites *polaires*, qui possèdent un moment dipolaire électrique permanent (par exemple HCl ou H₂O) et les molécules *apolaires* qui ne possèdent pas de moment dipolaire électrique permanent (par exemple H₂ ou les molécules des gaz rares comme Ar, Kr et Xe). Ces molécules apolaires sont néanmoins polarisables par un champ électrique externe. Lorsque deux molécules apolaires sont mises en présence l'une de l'autre, chacune se polarise sous l'action du champ électrique créé par le moment dipolaire électrique instantané de l'autre molécule.

Effet d'induction - Force de Debye

Cet effet, calculé par **Debye** en 1920, résulte de l'interaction entre des dipôles permanents et des dipôles induits. On considère une molécule A de moment dipolaire permanent \vec{p}_A et une molécule B placée dans le champ électrique \vec{E} créé par la molécule A . La molécule B acquiert le moment induit $\vec{p}_B = \alpha \vec{E}$, où α représente la polarisabilité de la molécule B . L'interaction entre \vec{p}_A et \vec{p}_B se traduit par une énergie E_D dont on dérive la *force de Debye* f_D :

$$f_D = C_D \alpha p_A^2 \frac{1}{r^7} \quad (2.23)$$

où C_D est une constante caractéristique de l'interaction.

Effet de dispersion - Force de London

Cet effet (découvert par **London** en 1930) concerne toutes les molécules, polaires ou non. A un instant donné, toute molécule A peut avoir une répartition dissymétrique de son nuage électronique. Chaque molécule possède donc un *moment dipolaire instantané* qui va provoquer par influence la polarisation d'une molécule voisine A' . Le moment dipolaire d'une molécule est proportionnel à sa polarisabilité, de sorte que l'énergie d'interaction E_L est proportionnelle au produit des polarisabilités¹⁰. On en déduit la *force de London* :

$$f_L = C_L \frac{\alpha \alpha'}{r^7} \quad (2.24)$$

où C_L est une constante caractéristique de l'interaction.

Effet global - Force de van der Waals

L'effet global de ces trois forces (dont la dépendance avec la distance intermoléculaire est identique) est la force de **van der Waals** dont on peut dire qu'elle dérive d'un potentiel en $-1/r^6$. L'énergie de van der Waals est simplement la somme des énergies de Keesom, Debye et London. La table 2.2 donne quelques valeurs numériques typiques d'énergies d'interaction. On y observe, et ceci peut être généralisé, que l'effet de la force de Debye est toujours négligeable et que l'effet de la force de London est prépondérant dans le cas des molécules apolaires ou faiblement polaires.

2.4.2 Force à courte distance

On montre qu'à courte distance, la force entre deux molécules est fortement répulsive : ceci est une conséquence du principe d'exclusion de Pauli qui dit que deux électrons ne peuvent pas occuper le même état quantique. Cela se traduit ici par l'impossibilité de superposer complètement les nuages électroniques de deux molécules.

2.4.3 Potentiel de Lennard-Jones

L'attraction entre deux molécules apolaires situées à une distance r l'une de l'autre est bien représentée, en particulier pour les gaz rares, par un *potentiel de Lennard-Jones* qui donne pour

10. On peut noter qu'intrinsèquement, cette notion d'influence instantanée est incorrecte. Il faudrait faire apparaître une influence retardée, prenant en compte la distance entre les molécules. Voir à ce sujet pour (beaucoup) plus de détails le Problème de Physique de l'Agrégation de 2005.

	E_K	E_D	E_L	E_{vdw}
Ar	0	0	0,486	0,486
CO	≈ 0	≈ 0	0,5	0,5
HCl	0,189	0,057	0,962	1,208
NH ₃	0,761	0,089	0,842	1,691
H ₂ O	2,079	0,110	0,514	2,703

TABLE 2.2 – Energies de Keesom, Debye, London et van der Waals pour quelques molécules en J/mol (valeurs extraites de G. Dévoré, *Cours de Chimie*, Vuibert, Paris, 1984)

l'énergie potentielle de deux molécules :

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.25)$$

où ϵ et σ sont des paramètres dépendant de chaque gaz. Dans le terme répulsif en $1/r^{12}$ représentant l'effet de la répulsion à courte distance, le choix de l'exposant 12 n'a pas de justification théorique. Le terme attractif en $1/r^6$ représente la force de van der Waals. La fonction $\phi(r)$ est représentée sur la figure 2.7.

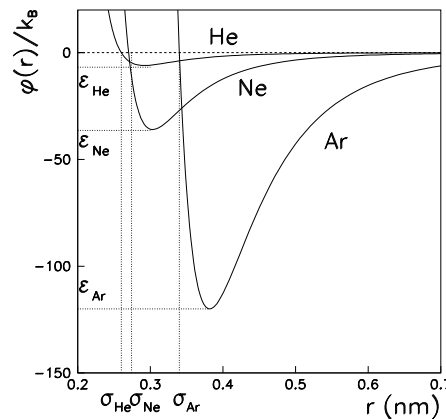


FIGURE 2.7 – Potentiel de Lennard-Jones représentant l'interaction entre deux molécules non polaires. Exemples de l'Argon (pour lequel $\epsilon_{Ar}/k_B = 120$ K et $\sigma_{Ar} = 0,34$ nm), du Néon (pour lequel $\epsilon_{Ne}/k_B = 36$ K et $\sigma_{Ne} = 0,27$ nm) et de l'Hélium (pour lequel $\epsilon_{He}/k_B = 6$ K et $\sigma_{He} = 0,26$ nm). Le minimum de chaque courbe est situé à $r = 2^{1/6}\sigma$

Les forces entre molécules polaires sont plus complexes à décrire car elles dépendent de l'orientation des moments des molécules. Néanmoins, l'allure générale de la figure 2.7 est conservée : il y a répulsion à courte distance et attraction à longue distance.

2.4.4 Description qualitative

On a vu que la description d'un gaz par la loi des gaz parfaits était d'autant meilleure que le gaz était dilué. On peut quantifier ceci en considérant une mole de gaz parfait dans les conditions normales

de température et de pression. Elle occupe un volume de 22,4 l (§ 2.2.5). La distance moyenne entre les molécules est alors de 3,3 nm (pour un liquide cette distance n'est que de 0,3 nm). Le minimum de l'énergie potentielle d'interaction étant situé entre 0,2 et 0,4 nm (figure 2.7), l'interaction entre les molécules sera négligeable tant que la distance moyenne entre deux molécules sera grande devant 0,4 nm, c'est à dire tant que la pression ne sera pas trop élevée.

Exercice 2.2 : Effusion de molécules à travers un trou dans une paroi

On considère une enceinte contenant un gaz parfait monoatomique à la température T et la pression p . On note n_v la densité volumique des molécules (dont la masse est notée m). On note s la surface, supposée petite, du trou par lequel les molécules sortent de l'enceinte.

1. Quel est le nombre de molécules qui sortent pendant l'intervalle de temps dt en ayant le module de leur vitesse compris entre v et $v + dv$?
2. Exprimer le flux de molécules Φ en fonction de n_v , s et d'une vitesse caractéristique du gaz.
3. Quelle est l'énergie cinétique moyenne $\langle \epsilon \rangle$ transportée par chaque molécule qui s'échappe de l'enceinte ?
4. Quelle puissance thermique \mathcal{P}_{th} le thermostat de l'enceinte doit-il fournir pour maintenir le gaz dans l'enceinte à la température T ?
5. On considère désormais deux enceintes maintenues à des températures différentes T_1 et T_2 , communiquant par un trou de surface très petite. Déterminer, en régime stationnaire, le rapport des densités volumiques n_1/n_2 ainsi que le rapport des pressions p_1/p_2 .

Application numérique sachant que $T_1 = 300$ K et $T_2 = 600$ K.
