Théorie cinétique des gaz

La théorie cinétique des gaz ¹ permet de relier quantitativement les variables d'état d'un système à ses propriétés microscopiques. On se propose d'en aborder quelques aspects.

On considère dans toute la suite un gaz parfait monoatomique à la température T, occupant un volume V et constitué de N particules de masse m^* . On note $n^* = N/V$ la densité particulaire correspondant au nombre de particules par unité de volume.

1 Température cinétique

Le théorème d'équipartition de l'énergie permet de relier la température T d'un système contenant un grand nombre de particules à l'énergie moyenne des particules qui le compose :

Dans un système classique (au sens où les effets quantiques sont négligeables), en équilibre à la température T, chaque degré de liberté intervenant de façon quadratique dans l'énergie, contribue pour $\frac{1}{2}k_{\rm B}T$ à l'énergie totale, avec $k_{\rm B}$ la constante de Boltzmann.

L'énergie d'une particule d'un GPM n'est autre que son énergie cinétique

$$\mathcal{E}_{c} = \frac{1}{2}m^{*}v^{2} = \frac{1}{2}m^{*}(v_{x}^{2} + v_{y}^{2} + v_{z}^{2}),$$

qui compte trois degrés de liberté intervenant de façon quadratique dans l'énergie. Le théorème d'équipartition indique donc que l'énergie moyenne $\langle \mathcal{E}_c \rangle$ d'une particule dans le gaz vaut

$$\langle \mathcal{E}_{c} \rangle = 3 \times \frac{1}{2} k_{B} T = \frac{3}{2} k_{B} T.$$

Cette relation permet de définir la température cinétique, puisque la température est alors une mesure de l'énergie cinétique liée à l'agitation thermique des particules microscopiques.

Par ailleurs, on a

$$\langle \mathcal{E}_{c} \rangle = \frac{1}{2} m^* \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m^* u^2,$$

où l'on a introduit la vitesse quadratique moyenne $u = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$. On peut ainsi relier la vitesse quadratique moyenne à la température :

$$u = \sqrt{\frac{3k_{\rm B}T}{m^*}}. (1)$$

2 Pression cinétique

La pression s'explique au niveau microscopique par les collisions des particules du gaz avec la paroi du système. On cherche à déterminer la force exercée par le gaz sur un élément de surface orientée $\overrightarrow{dS} = dS\overrightarrow{e_x}$ de la paroi (Fig. 1). En vidéo : https://youtu.be/k9yl-L_l_9g.

On considère une distribution de vitesse simple 2 : les particules ont toutes la même vitesse u et il y autant de particules dont la vitesse est dirigée selon $+\overrightarrow{e_x}$ que selon $-\overrightarrow{e_x}$, $+\overrightarrow{e_y}$, $-\overrightarrow{e_y}$, $+\overrightarrow{e_z}$

^{1.} En bonus car hors programme MP2I.

^{2.} En ne supposant qu'un espace isotrope, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de direction privilégiée, la démonstration est plus lourde mais aboutit au même résultat.

ou $-\overrightarrow{e_z}$. Il n'y a donc qu'un sixième des particules du gaz dont la vitesse est $+u\overrightarrow{e_x}$, etc. On ne s'intéresse qu'aux particules dont la vitesse est $+u\overrightarrow{e_x}$ car les autres ne peuvent pas entrer en collision avec la paroi.

Les chocs sont supposés élastiques : une particule rebondit parfaitement sur la paroi. Lors d'un choc, la vitesse d'une particule passe de $+u\vec{e_x}$ à $-u\vec{e_x}$: la variation de quantité de mouvement $\delta \vec{p}$ d'une particule lors d'un choc est donc

$$\delta \vec{p} = -m^* u \vec{e_x} - m^* u \vec{e_x} = -2m^* u \vec{e_x}.$$

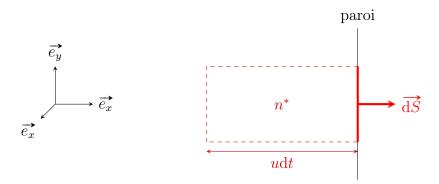


FIGURE 1 – Pression exercée par un gaz sur un élément de surface de la paroi \overrightarrow{dS} .

Durant un intervalle de temps dt, seules les particules situées au plus à une distance udt de la paroi peuvent la toucher : seules les particules contenues dans le volume udtdS et ayant une vitesse $u\overrightarrow{e_x}$ entrent en collision avec la paroi, soit $n^*udtdS/6$ particules. La variation de quantité de mouvement $d\overrightarrow{p}$ de ces particules est donc

$$d\vec{p} = \frac{1}{6}n^*udtdS\delta\vec{p}$$
, soit $\frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{1}{3}n^*m^*u^2d\vec{S}$.

La force $d\vec{F}_{\text{paroi}\to\text{particules}}$ exercée par la paroi sur les particules ayant subi un choc avec la paroi pendant dt s'obtient en appliquant le PFD :

$$\frac{\mathrm{d}\vec{p}}{\mathrm{d}t} = \mathrm{d}\vec{F}_{\mathrm{paroi}\to\mathrm{particules}}.$$

Finalement, le principe des actions réciproques donne

$$d\vec{F} = d\vec{F}_{\text{particules} \to \text{paroi}} = -d\vec{F}_{\text{paroi} \to \text{particules}} = \frac{1}{3}n^*m^*u^2\vec{dS},$$

ce qui permet d'obtenir l'expression de la pression cinétique définie par ${\rm d}\overrightarrow{F}=P\overrightarrow{\rm d}\overrightarrow{S}$:

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

3 Équation des gaz parfaits

En injectant l'expression de la vitesse quadratique moyenne (Éq. 1) dans celle de la pression cinétique (Éq. 2) et en remarquant que $Nk_{\rm B}=(N/\mathcal{N}_{\rm A})\times(\mathcal{N}_{\rm A}k_{\rm B})$, on retrouve la loi des gaz parfaits :

$$PV = nRT, (3)$$

où \mathcal{N}_A est la constante d'Avogadro, $R = \mathcal{N}_A k_B$ la constante des gaz parfaits et $n = N/\mathcal{N}_A$ la quantité de matière de gaz.