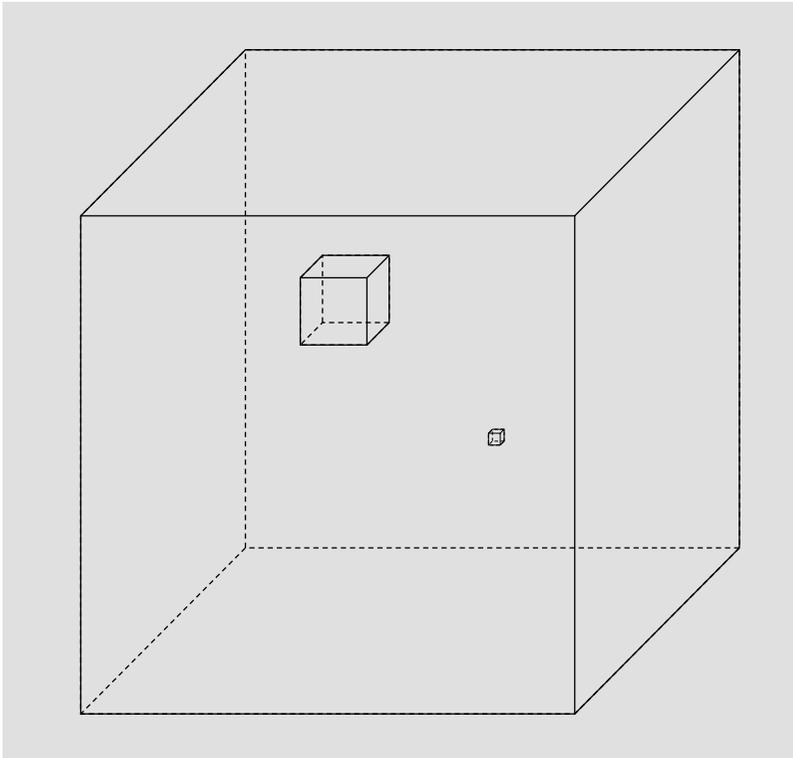


4 THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ

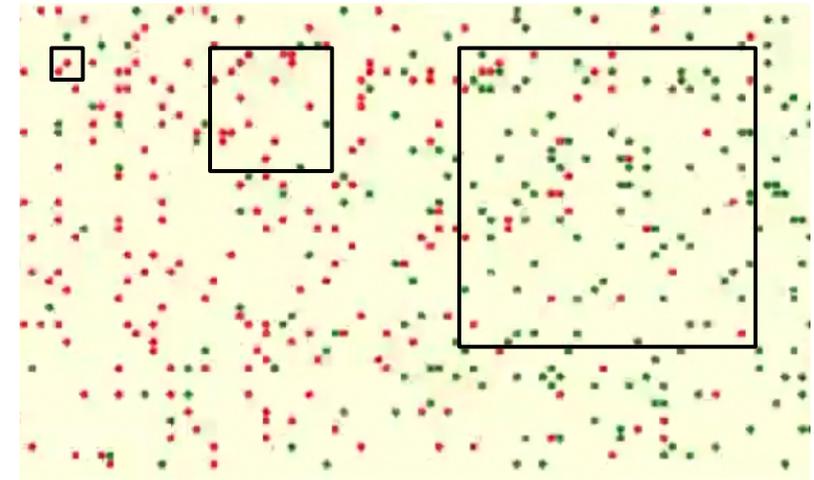
4.1 Échelles d'observations et fluctuations

On s'intéresse à un volume V de gaz très "grand" : qq m^3 dans les conditions normales de température et de pression.



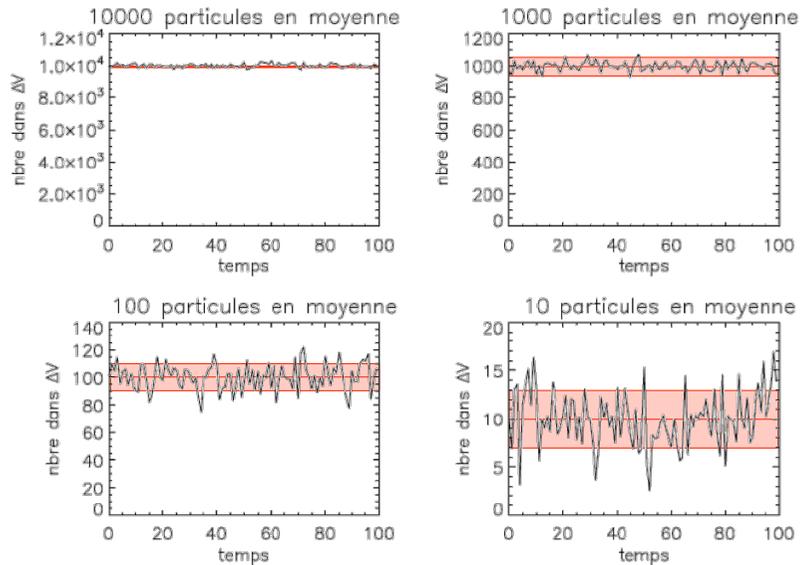
Au sein de ce volume, on considère 3 sous-volumes V_i avec $i = 1, 2, 3$ de volumes respectifs 3 m^3 , $3 \mu\text{m}^3$ et $3 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$.

À cause de l'agitation thermique, le nombre de particules à l'intérieur de chaque sous-volume varie en fonction du temps (entrées – sorties du système).



<http://www.youtube.com/watch?v=tgrtZ-id8es>

On appelle « **fluctuation** » la **variation du nombre de particules** : on la note ΔN . Lorsque V diminue, N diminue et $\Delta N/N$ augmente : l'amplitude relative des fluctuations augmente.



On peut montrer que les fluctuations varient comme la racine carrée du nombre de particules et donc la variation relative du nombre de particule est :

$$\Delta N/N = \sqrt{N}/N = 1/\sqrt{N}$$

	$V_1 = 3 \text{ m}^3$	$V_2 = 3 \text{ }\mu\text{m}^3$ $= 3 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3$	$V_3 = 3 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$ $= 3 \cdot 10^{-24} \text{ m}^3$
N	10^{26}	10^8	10^2
Fluctuation $\Delta N = \sqrt{N}$	10^{13}	10^4	10
\sqrt{N}/N	$10^{-13} = 10^{-11} \%$	$10^{-4} = 10^{-2} \%$	$10^{-1} = 10 \%$
Échelle	macroscopique	mésoscopique	microscopique

Calcul de N : $P V = n R T$ N_A : nombre d'Avogadro

$$\Rightarrow N = n \cdot N_A = \frac{P V}{R T} N_A = \frac{101325 \times 3}{8.314 \times 270} 6.02 \cdot 10^{23} = 8.06 \cdot 10^{25} \approx 10^{26}$$

Ou, plus rapide : $N \approx \frac{10^5 \times 3}{10 \times 300} 10^{24} = 10^{26}$

- L'échelle mésoscopique est telle que le nombre de particules contenues dans un volume considéré comme élémentaire à l'échelle macroscopique est suffisamment grand pour qu'on puisse négliger toute fluctuation de ce nombre.
- Quand les fluctuations sont de l'ordre de 1 % (ou supérieures), on est dans le cadre microscopique
- La thermodynamique étudiée en 1P 003 est valable pour les systèmes macro- et mésoscopiques.

4.2 Théorie cinétique

4.2.1 Modèle du gaz parfait (G.P.)

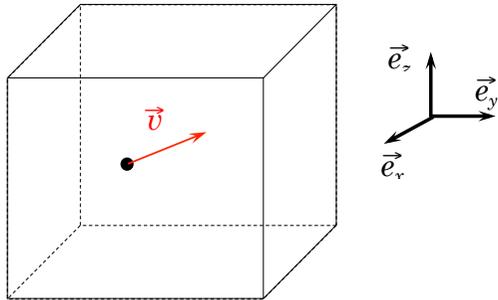
Hypothèses :

- Les molécules / atomes sont des sphères dures dont le diamètre est négligeable devant les distances inter moléculaires / inter atomiques.
- Les particules sont en agitation permanente et ont des collisions entre elles et contre les parois du récipient qui contient le gaz. Ces chocs sont des chocs élastiques.

- En dehors des chocs, les particules sont sans interaction entre elles.
- Entre deux collisions, les molécules ont des trajectoires rectilignes
- Les molécules se répartissent uniformément dans tout le volume offert (densité homogène n^*).
- Toutes des directions sont équiprobables. La répartition des vitesses est isotrope : elle ne dépend pas d'une direction particulière.

4.2.2 Distribution des vitesses

On considère une enceinte immobile contenant un gaz parfait.



La vitesse d'une molécule est :

$$\vec{v} = v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y + v_z \vec{e}_z$$

Si la distribution ou plutôt la répartition des vitesses est isotrope et homogène alors la vitesse moyenne statistique de **toutes** les molécules est :

$$\langle \vec{v} \rangle = \vec{0} \quad \langle X \rangle : \text{moyenne de la grandeur}$$

Il y a autant de vecteurs \vec{v} pointant dans un sens que dans le sens opposé

Par contre, la norme de la vitesse **individuelle** des particules est non-nulle :

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} > 0$$

On définit la vitesse quadratique moyenne v^* par :

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

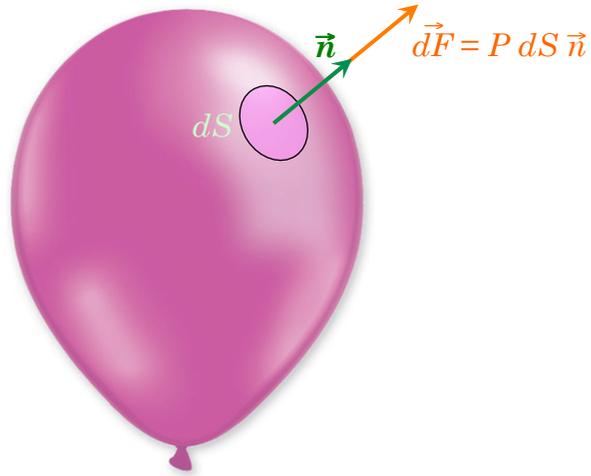
La vitesse quadratique moyenne permet de déterminer un ordre de grandeur réaliste pour la plupart des particules.

Si les différentes directions du vecteur \vec{v} de chaque particule sont **équiprobables** (vitesse isotrope) :

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

4.2.3 Pression cinétique

Rappel : pression dans un ballon

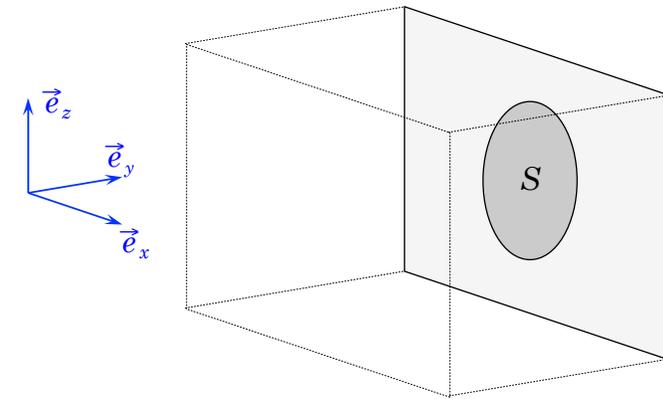


Quelle est l'origine de cette pression ?

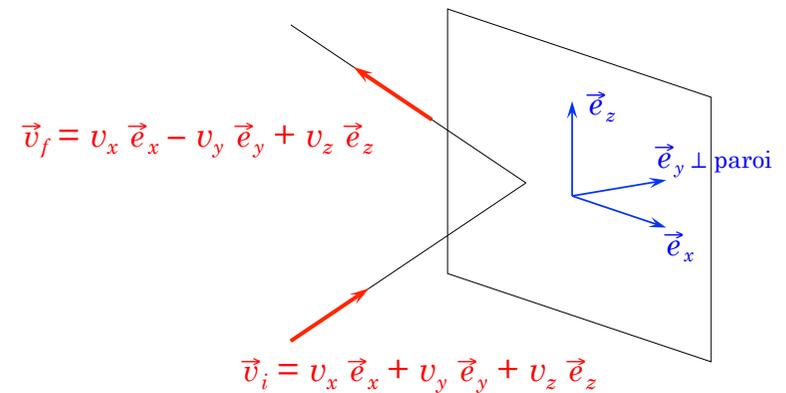
→ Nous allons montrer que cette pression exercée par le gaz sur les parois de l'enceinte est la manifestation macroscopique des chocs des molécules sur les parois.

Soit une enceinte fermée de volume V contenant N molécules avec une densité particulaire $n^* = \frac{N}{V}$.

On va chercher à déterminer la quantité de mouvement cédée par les particules heurtant un élément de surface S d'une paroi pendant le temps Δt :



On s'intéresse à une particule et à sa collision (considérée comme spéculaire) avec la paroi :



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

- Avant le choc : $\vec{p}_i = \vec{p}_{paroi}^i + \vec{p}_{moléc}^i$

- Après le choc : $\vec{p}_f = \vec{p}_{paroi}^f + \vec{p}_{moléc}^f$

- Pour la paroi; la variation de quantité de mouvement est :

$$\Delta \vec{p}_{paroi} = \vec{p}_{paroi}^f - \vec{p}_{paroi}^i$$

- La conservation de la quantité de mouvement du système (molécule + paroi) impose :

$$\vec{p}^i = \vec{p}^f \Leftrightarrow \vec{p}_{paroi}^i + \vec{p}_{moléc}^i = \vec{p}_{paroi}^f + \vec{p}_{moléc}^f$$

alors :

$$\Delta \vec{p}_{paroi} = \vec{p}_{moléc}^i - \vec{p}_{moléc}^f$$

- donc pour un choc avec une particule, la paroi reçoit la quantité de mouvement :

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

Étendons maintenant le raisonnement à l'ensemble des particules susceptibles de heurter la surface S .

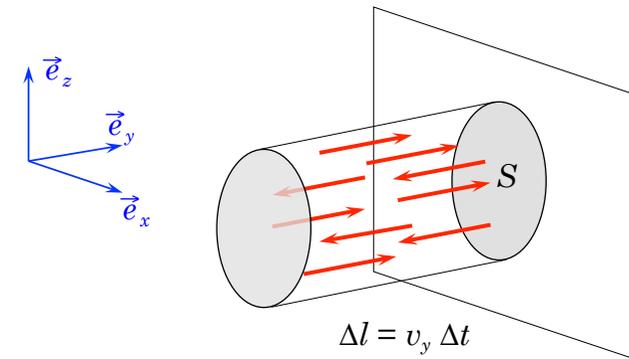
La distribution des normes des vitesses de celles-ci n'est pas connue, mais on considère que la vitesse quadratique moyenne $v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ en donne une bonne estimation.

Compte tenu de l'isotropie des vitesses de toutes les particules, 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 impulsions

Calculons le nombre de particules heurtant l'élément de surface S pendant le temps Δt :



- Seules les particules situées à une distance inférieure à $\Delta l = v_y \cdot \Delta t$ peuvent atteindre la paroi (peu importe leur direction, tant que $v_y \neq 0$)

Elles sont contenues dans le volume :

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

- Compte tenu de l'équiprobabilité des vitesses, seule la moitié des particules contenues dans ce volume peut atteindre la paroi, les autres se dirigent dans l'autre sens.

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

- Pendant le temps Δt , la quantité de mouvement totale reçue par la paroi est donc :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{\Delta p_{paroi}^{totale}} &= n \overrightarrow{\Delta p} = \left(\frac{1}{2} \frac{N}{V} v_y \Delta t S \right) 2 m v_y \vec{e}_y \\ &= \frac{N}{V} m v_y^2 \Delta t S \vec{e}_y \end{aligned}$$

Égalité que l'on peut réécrire sous la forme :

$$\frac{\overrightarrow{\Delta p_{paroi}^{totale}}}{\Delta t} = \frac{N}{V} m v_y^2 S \vec{e}_y$$

Compte tenu de la relation fondamentale de la dynamique, cette variation de quantité de mouvement est due à l'action d'une force :

$$\frac{\overrightarrow{\Delta p_{paroi}^{totale}}}{\Delta t} = \vec{F}_{ext} = \frac{N}{V} m v_y^2 S \vec{e}_y$$

Le terme $\left(\frac{N}{V} m v_y^2 \right)$ est homogène à une **pression**

Avec $v_y^2 = \langle v_y^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$

Le terme homogène à une pression peut se mettre sous la forme :

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle \quad \rightarrow \quad \text{Pression cinétique}$$

La pression exercée sur la paroi du récipient est donc proportionnelle à la densité particulaire et à la valeur moyenne de ***l'énergie cinétique de translation*** des particules constituant le gaz puisque :

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \underbrace{\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle}_{\langle \varepsilon_c \rangle}$$

D'où : $P = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle \varepsilon_c \rangle$

Où $\langle \varepsilon_c \rangle$ est l'énergie cinétique moyenne de translation des particules

4.2.4 Température cinétique

Dans n moles de gaz, on a $N = n \cdot N_A$ particules avec N_A le nombre d'Avogadro $N_A = 6.022\ 140\ 76\ 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$

L'équation des gaz parfait peut donc s'écrire :

$$P V = n R T = N \frac{R}{N_A} T$$

En introduisant la constante de Boltzmann $k_B = \frac{R}{N_A}$,

l'équation des gaz parfait peut se réécrire :

$$P V = N k_B T$$

$$\text{avec } k_B = 1.380\ 649\ 10^{-23}\ \text{J K}^{-1}$$

Par identification avec l'équation $P V = \frac{1}{3} N m \langle v^2 \rangle$,

il vient :

$$\frac{1}{3} N m \langle v^2 \rangle = N k_B T$$

ou encore en faisant apparaître l'énergie cinétique :

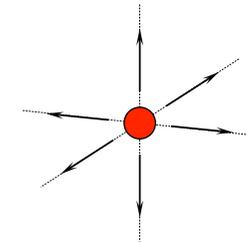
$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = 3 \frac{k_B T}{2}$$

ou encore :

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

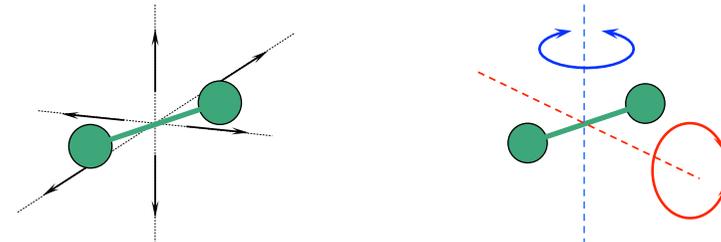
La quantité $\frac{k_B T}{2}$ correspond à l'énergie thermique d'une particule et pour **un degré de liberté**

Pour un atome de gaz monoatomique : 3 degrés de liberté correspondant aux 3 directions possibles de déplacement :



<http://www.youtube.com/watch?v=8ZhvoHAL33A>

Pour un gaz diatomique, il faut considérer deux degrés de libertés supplémentaires liés aux rotations de la molécule :



Dans ce cas, l'énergie associée à chaque molécule est :

$$E = 5 \frac{k_B T}{2}$$

La température est donc une grandeur macroscopique qui est le reflet statistique des énergies cinétiques des particules à l'échelle microscopique.

Ordres de grandeur :

- $T_{\text{ambiante}} = 300 \text{ K}$.
- $T_{\text{N}_2 \text{ liquide}} = 77 \text{ K}$ et $T_{\text{He liquide}} = 4 \text{ K}$ à $P = 1 \text{ atm}$.
- $T_{\text{centre du Soleil}} = 10^7 \text{ K}$.
- $T_{\text{surface du Soleil}} = 6000 \text{ K}$.
- En laboratoire, on refroidit aujourd'hui des atomes jusqu'au nanokelvin, i.e., 10^{-9} K .

<http://www.lkb.ens.fr/recherche/atfroids/tutorial/index2.htm>

4.2.5 Vitesse quadratique moyenne

Les relations précédemment établies montrent que vitesse des particules et température étaient liées.

$$\frac{1}{3} N m \langle v^2 \rangle = N k_B T$$

d'où :
$$v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3 R T}{M}}$$

avec m : masse de l'atome/molécule

M : masse molaire de l'atome/molécule

R : C^{te} des gaz parfaits ($8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

Ordres de grandeur :

• He à 300 K :
$$v^* = \sqrt{\frac{3 \cdot 8.314 \cdot 300}{4 \cdot 10^{-3}}} \approx 1370 \text{ m s}^{-1}$$

• He à 10^{-6} K :
$$v^* = \sqrt{\frac{3 \cdot 8.314 \cdot 10^{-6}}{4 \cdot 10^{-3}}} \approx 8 \text{ cm s}^{-1}$$

• N₂ à 300 K :
$$v^* = \sqrt{\frac{3 \cdot 8.314 \cdot 300}{28 \cdot 10^{-3}}} \approx 520 \text{ m s}^{-1}$$

4.2.6 Énergie interne d'un gaz parfait

L'énergie interne, notée U , d'un gaz parfait est la somme des énergies cinétiques de toutes les particules (il n'y a pas à considérer une éventuelle énergie potentielle d'interaction entre particules).

Les particules étant très nombreuses, on peut utiliser la valeur moyenne de l'énergie cinétique totale :

$$U = N \langle \varepsilon_c \rangle$$

Pour un gaz parfait monoatomique, seuls les termes d'énergie cinétique de translation sont à considérer :

$$\langle \varepsilon_c \rangle = \langle \varepsilon_{c,transl} \rangle = 3 \frac{k_B T}{2}$$

d'où :
$$U = 3 N \frac{k_B T}{2} = \frac{3}{2} n R T$$

Pour un gaz parfait diatomique, il faut rajouter les termes liés aux 2 degrés de rotation :

$$\langle \varepsilon_c \rangle = \langle \varepsilon_{c,transl} \rangle + \langle \varepsilon_{c,rot} \rangle = 5 \frac{k_B T}{2}$$

$$\text{d'où : } U = 5 N \frac{k_B T}{2} = \frac{5}{2} n R T$$

L'énergie interne d'un gaz parfait est uniquement fonction de la température :

$$U = U(T) = \frac{i}{2} n R T \quad \text{avec } i = 3 \text{ ou } 5$$

Le coefficient de proportionnalité dépend de la nature chimique du gaz (monoatomique, diatomique, autre). En toute généralité, il est noté sous la forme $n \cdot c_{V,m}$, n étant le nombre de moles et $c_{V,m}$ la capacité calorifique molaire à volume constant. Nous reviendrons sur cette dénomination dans un chapitre ultérieur.

En résumé, l'énergie interne d'un gaz parfait s'écrit :

$$U = n c_{V,m} T$$

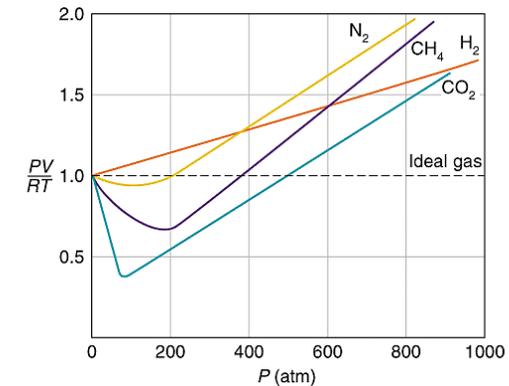
Pour un gaz monoatomique : $c_{V,m} = 3/2 R$ et pour un gaz diatomique : $c_{V,m} = 5/2 R$

4.3 Les gaz réels

4.3.1 Du gaz parfait au gaz réel

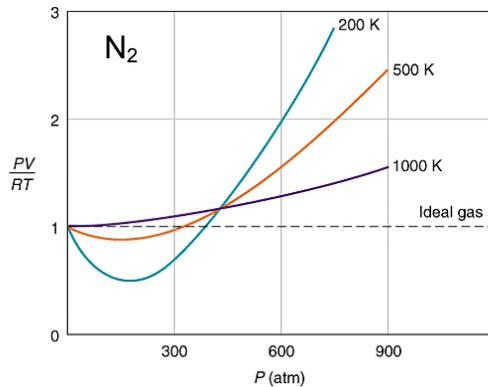
L'équation des gaz parfaits indique que le rapport $\frac{PV}{RT}$ devrait être constant.

Or, l'étude de quelques gaz réels montre qu'il n'en est rien :



L'écart au comportement d'un gaz parfait est notable à haute pression et basse température et dépend du gaz considéré.

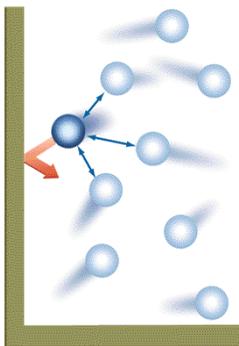
À basse pression et haute température, la déviation est plus faible, la loi des gaz parfaits peut être utilisée en assez bonne approximation.



Comment expliquer les écarts à la loi des gaz parfaits ? Reprenons les hypothèses définissant les gaz parfaits (§ 4.2.1) :

- En dehors des chocs élastiques, les particules sont sans interaction entre elles.

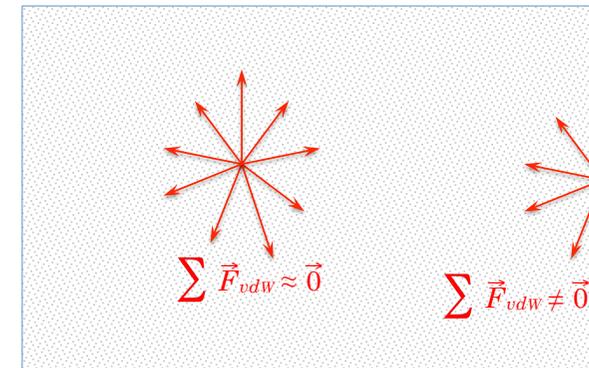
→ c'est faux ! : à haute pression et basse température, les atomes/molécules interagissent tellement que le gaz se condense.



Il en résulte que la quantité de mouvement des particules n'est pas entièrement cédée à la paroi du récipient.

→ la pression sur la paroi sera en réalité plus faible que pour un gaz parfait.

Au centre de l'enceinte, la somme des forces d'interaction électrostatiques (de type *van der Waals*) auxquelles est soumise une particule est quasi nulle. L'hypothèse du G.P est valable et le calcul de la pression cinétique tel qu'il a été effectué en 4.2.3 est donc correct.



La pression sur la paroi est réduite à cause des interactions entre atomes/molécules et dont la résultante n'est pas nulle autour de la paroi.

Ces interactions sont effectives quant les atomes ou molécules sont en collision c.a.d. quand ils sont au même endroit. La probabilité qu'une particule soit à un endroit donné est proportionnelle à :

n : nombre de mole de gaz

V : volume de l'enceinte

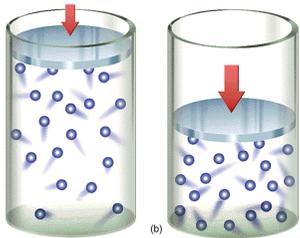
La probabilité d'un choc (deux particules au même endroit) est proportionnelle à : $(n/V)^2$

Ainsi, la pression sur la paroi sera réduite :

$$P_{\text{paroi}} = P_{\text{cinétique}} - a \frac{n^2}{V^2}$$

- Les molécules / atomes sont des sphères dures dont le diamètre est négligeable devant les distances inter moléculaires / inter atomiques.

⇔ Le volume des atomes/molécules de gaz est négligeable devant celui existant entre celles-ci.



→ c'est faux ! :
à haute pression, le volume occupé par les atomes/molécules n'est plus négligeable

Le volume (cinétique) à prendre en compte dans l'équation d'état du gaz est le volume suivant :

$$V_{\text{cinétique}} = V - nb$$

avec n : nombre de moles d'atomes/molécules
 b : covolume atomique/moléculaire

Finalement, on obtient une équation, proposée en 1873 par le physicien hollandais J. D. Van der Waals (1837-1923, prix Nobel de physique 1910), qui décrit de manière assez correcte le comportement d'un gaz réel :

$$\underbrace{\left(P + a \frac{n^2}{V^2} \right)}_{P_{\text{cinétique}}} \cdot \underbrace{(V - nb)}_{V_{\text{cinétique}}} = nRT$$

Les équations d'état des gaz réels sont des équations empiriques. Elles dépendent de la nature du gaz mais aussi, pour un gaz donné, des gammes de température et de pression.

C'est une équation que l'on classe parmi les équations **phénoménologiques**, c'est-à-dire qui décrivent des phénomènes avec une précision plus ou moins grande, dans un domaine éventuellement limité des variables.