

# Etude cinétique des gaz parfaits

La définition du gaz parfait obtenue à partir des expériences concernant les propriétés thermoélastiques des gaz réels ignore l'existence et le mouvement des molécules.

Le but de ce chapitre est d'exposer une théorie statistique à partir d'un modèle microscopique de manière à définir plus clairement les propriétés énergétiques des gaz parfaits.

# *1- Hypothèses*

Ces hypothèses sont établies pour les molécules constituant le gaz de manière à mettre en forme le modèle :

- Aucune force n'est exercée sur les particules. On ne tient compte que des chocs entre les particules et sur les parois
- Le volume total des particules est négligeable devant celui de l'enceinte qui les contient, de volume  $V$  ce qui implique un nombre très grand  $N$  de particules dans  $V$ .
- Les chocs entre particules et sur les parois sont élastiques

- Comme il n'est pas possible de connaître à chaque instant les positions  $x_i$  et les vitesses  $v_i$  des  $N$  particules, les lois de la mécanique ne sont pas applicables et une description statistique doit être envisagée.
- Les  $N$  molécules sont en équilibre thermique avec un système à température constante  $T$ . Les molécules sont en mouvement incessant ; elles s'entrechoquent et entre les chocs les particules parcourent des segments de droite à vitesse constante. On supposera en plus que les particules sont de sphères indéformables. (cas des gaz monoatomiques).

A partir de ces premières réflexions, il faut développer le modèle statistique permettant l'étude de la répartition des valeurs de la vitesse. Ainsi, on supposera :

- *L'homogénéité de la densité moléculaire* : la concentration en molécules ( $dN/dV$ ) est la même en tout point du volume
- *L'homogénéité de la distribution des vitesses* : quelque soit  $dV$ , la répartition statistique spatiale des vitesses est identique. Il en résulte que :

$$\langle \vec{v}_i \rangle = \left( \frac{\sum_i^N \vec{v}_i}{N} \right) = 0 \quad (\text{fluide macroscopiquement au repos}).$$

- On étudie les composantes  $v_x$ ,  $v_y$  et  $v_z$  de la vitesse sur les axes d'un référentiel repérant le système. On considère le nombre  $dn(v_x)$  de particules, comprises dans un volume unitaire, ayant une composante le long de l'axe des  $v_x$  comprise entre  $v_x$  et  $v_x + dv_x$ .
- Si l'intervalle  $dv_x$  est infinitésimal,  $dn(v_x)$  lui est proportionnel. Le facteur de proportionnalité pouvant dépendre de  $v_x$  :

$$dn(v_x) = f(v_x)dv_x$$

- La somme de tous les  $dn(v_x)$  pour tout le domaine de variation de  $v_x$  donc sur tout  $\mathfrak{R}$  est égal à  $N_x$ , le nombre total de molécules dont la composante  $v_x$  est comprise entre  $-\infty$  et  $+\infty$ .

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dn(v_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x)dv_x = N_x$$

- Puisque les molécules ne sont soumises à aucune force, elles peuvent se déplacer de la même façon vers les  $x > 0$  ou vers les  $x < 0$ . Dans ces conditions  $dn(v_x)$  aura la même valeur dans les intervalles  $(v_x, v_x + dv_x)$  et  $(-v_x, -v_x - dv_x)$ . On écrira donc :  $f(v_x) = f(-v_x)$ .

Si l'on développe en série la fonction  $f(v_x)$ , seuls les termes pairs seront non nuls.

$$f(v_x) = a + bv_x^2 + cv_x^4 + \dots$$

$$f(v_x) = \frac{dn(v_x)}{dv_x} = g(v_x^2)$$

- L'isotropie de la distribution des vitesses

Dans l'espace  $v_x$ ,  $v_y$  et  $v_z$ , toutes les directions sont équivalentes.

On doit donc retrouver les mêmes résultats pour les nombres  $dn(v_y)$  et  $dn(v_z)$ .

Les mêmes fonctions  $g(v_y^2)$  et  $g(v_z^2)$  caractériseront  $dn(v_y)$  et  $dn(v_z)$ .

## 2 - Fonction de distribution des vitesses

- Le nombre de particules ayant des composantes du vecteur vitesse telle que :
  - Sur  $Ox$ , la composante de la vitesse soit comprise entre  $v_x$  et  $v_x + dv_x$
  - Sur  $Oy$ , ..... $v_y$  et  $v_y + dv_y$
  - Sur  $Oz$ , ..... $v_z$  et  $v_z + dv_z$

Ce nombre peut par conséquent s'écrire comme :

$$dn(\vec{v}) \sim g(v_x^2).g(v_y^2).g(v_z^2)dv_x dv_y dv_z$$

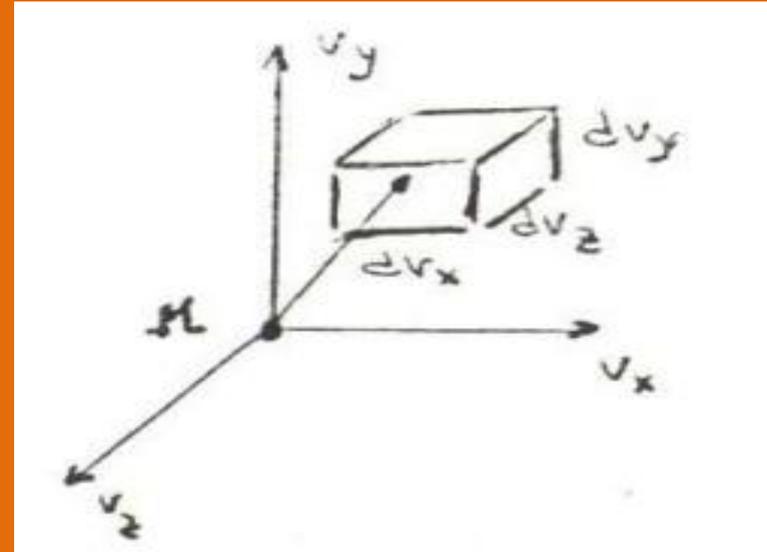
- L'isotropie de la distribution des vitesses impose l'invariance par rotation quelconque autour de l'origine du système d'axes.

Ainsi le produit :

$$g(v_x^2) \cdot g(v_y^2) \cdot g(v_z^2)$$

ne dépend que du module de la vitesse et non de la direction.

$$dn(\vec{v}) \sim G(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) dv_x dv_y dv_z$$



Ceci impose la forme de la fonction  $G$  : c'est **une fonction exponentielle** :

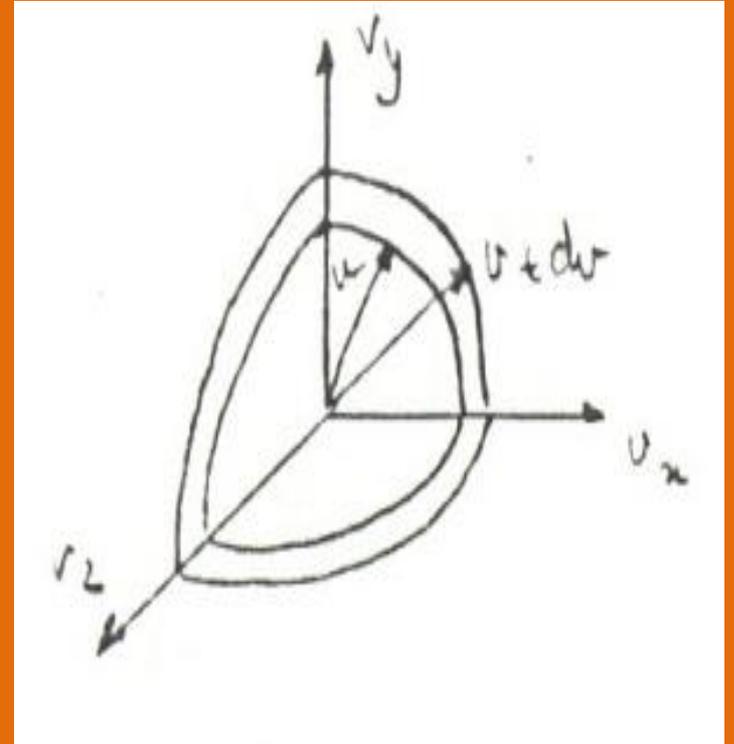
$$G(v^2) = Be^{-\alpha v^2}$$

$$g(v_x^2) = Ae^{-\alpha v_x^2}$$

$$g(v_x^2) \cdot g(v_y^2) \cdot g(v_z^2) = A^3 e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = Be^{-\alpha v^2}$$

Il reste à déterminer **le nombre de particules**  $dn(v)$  dont la vitesse est comprise entre  $v$  et  $v+dv$  : c'est le nombre de particules situées entre les sphères de rayon  $v$  et  $v + dv$  :

$$dn(v) = C e^{-\alpha v^2} \cdot 4\pi v^2 dv$$



Les constantes d'intégration sont telles que :  $\int dn = N$

- Les fonctions de distribution de la vitesse peuvent s'exprimer en terme de probabilité en écrivant la densité de probabilité par :  $dn/N$
- On pourra exprimer les nombres  $dn(v_x)$ ,  $dn(v)$  sous formes de lois de probabilité :

$$P(v_x) = \frac{dn(v_x)}{Ndv_x} = A' e^{-\alpha v_x^2}$$

$$P(v) = \frac{dn(v)}{Ndv} = C' e^{-\alpha v^2} \times 4\pi v^2$$

- La probabilité pour que la composante de la vitesse  $V_x$  soit comprise entre  $v_x$  et  $v_x + dv_x$  sera :

$$pr(v_x < V_x < v_x + dv_x) = A' e^{-\alpha v_x^2} dv_x$$

La probabilité pour que la vitesse  $V$  soit comprise entre  $v$  et  $v + dv$  sera :

$$pr(v < V < v + dv) = C' . 4\pi v^2 e^{-\alpha v^2} dv$$

Les lois de probabilité  $P(v_x)$ ,  $P(v_y)$  et  $P(v_z)$  sont des lois de Gauss.

La loi de probabilité qui exprime  $P(v)$  est liée à la distribution de Maxwell

**Rappels** : l'emploi de la loi de Gauss fait intervenir d'une manière plus générale des intégrales du type :

$$I_n = \int_0^{+\infty} x^n e^{-ax^2} dx$$

$$J_n = \int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-ax^2} dx = \begin{cases} 0 & \text{si } n \text{ impair} \\ 2I_n & \text{si } n \text{ est pair} \end{cases}$$

$$I_n = \frac{n-1}{2a} I_{n-2}$$

$$I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad ; \quad I_1 = \frac{1}{2a} \quad ; \quad I_2 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}} \quad ; \quad I_3 = \frac{1}{2a^2} \quad ; \quad I_4 = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{a^5}}$$

La loi de probabilité qui exprime  $P(v)$  est liée à la distribution de Maxwell :

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v_x^2} dv_x = N \Rightarrow A' N \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v_x^2} dv_x = N$$

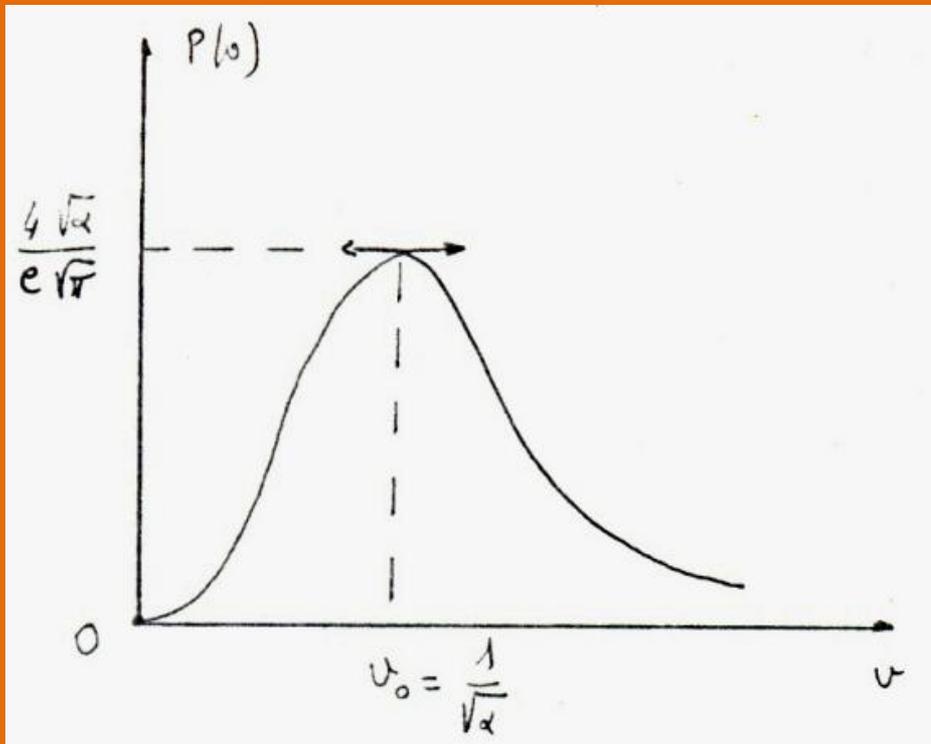
$$\Rightarrow A' \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = 1 \Rightarrow A' = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}$$

$$C \int_0^{+\infty} 4\pi v^2 e^{-\alpha v^2} dv = N \Rightarrow C' N . 4\pi \int_0^{+\infty} v^2 e^{-\alpha v^2} dv = N$$

$$\Rightarrow 4\pi C' \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} = 1 \Rightarrow C' = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi^3}}$$

$$P(v) = \frac{4\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}} v^2 e^{-\alpha v^2}$$

On représente aisément la fonction de distribution de Maxwell :



$P(v) \rightarrow 0$  quand  $v \rightarrow \infty$   
 $P(v)$  passe par un maximum pour  $v = v_0$  ;  
 $v_0$  : c'est la vitesse la plus probable.

$$v_0 = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}$$

### 3- Calcul de la vitesse moyenne et de la vitesse quadratique moyenne

$$\bar{v} = \int_0^{+\infty} v p(v) dv = \frac{4\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \times \int_0^{+\infty} v^3 e^{-\alpha v^2} dv$$
$$\bar{v} = \frac{4\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \cdot I_3 = \frac{4\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{2\alpha^2}$$

La vitesse moyenne s'écrit :

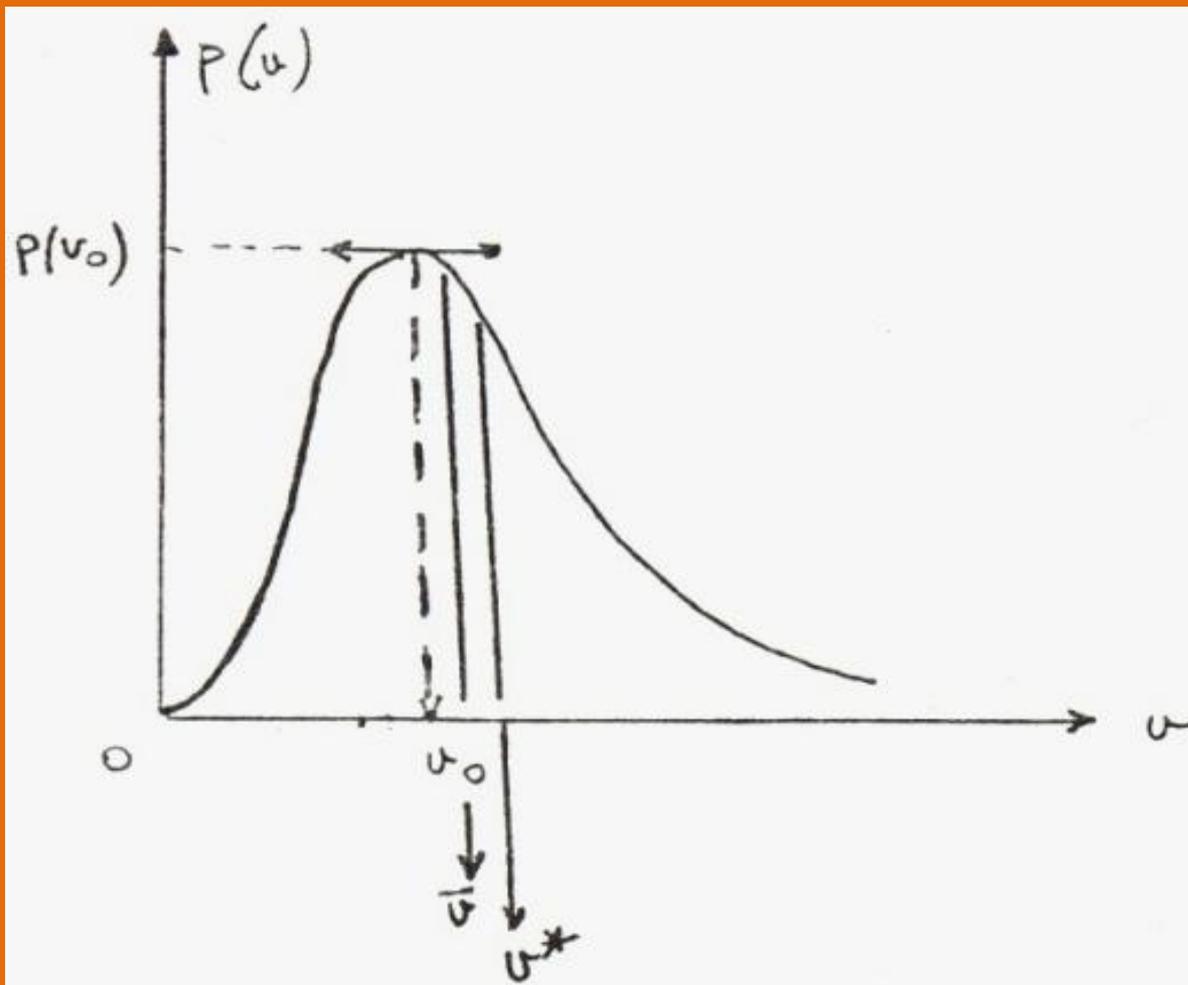
$$\bar{v} = \sqrt{\frac{4}{\pi\alpha}}$$

$$v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \Rightarrow v^2 = \int_0^{+\infty} v^2 p(v) dv = \frac{4\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \times \int_0^{+\infty} v^4 e^{-\alpha v^2} dv$$

$$v^2 = \frac{4\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \cdot I_4 = \frac{4\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^5}}$$

$$v^* = \sqrt{\frac{3}{2\alpha}}$$

: vitesse quadratique moyenne



$$v_0 < \bar{v} < v^*$$

$$\frac{v_0}{\bar{v}} = \sqrt{\frac{\pi}{4}} \approx 0,89$$

$$\frac{\bar{v}}{v^*} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \approx 0,92$$

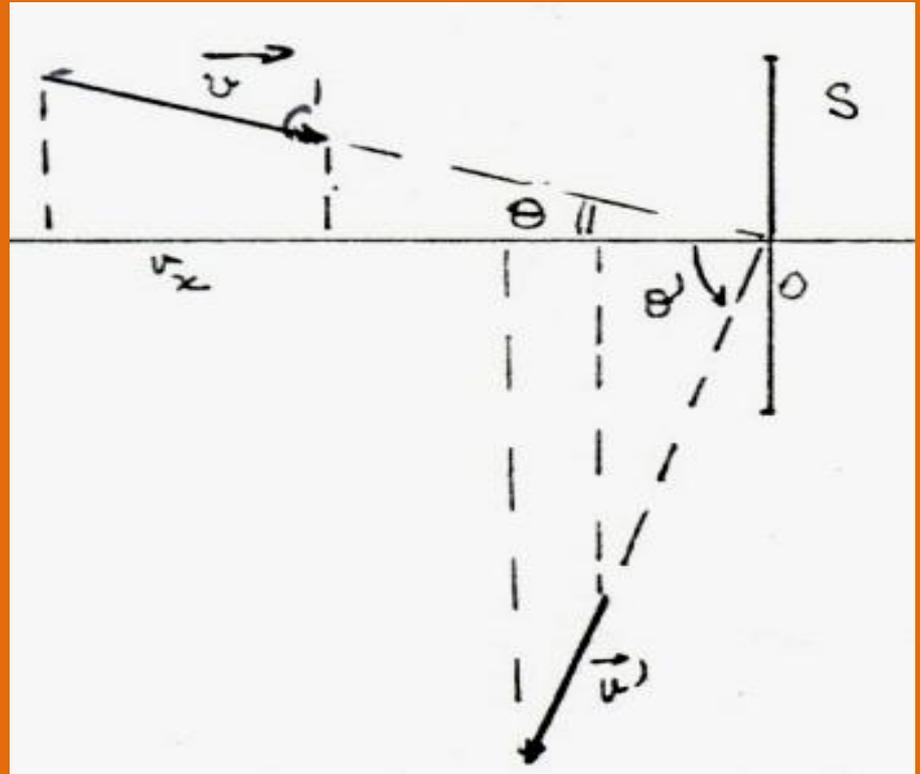
Les propriétés des gaz telles que la diffusion, la pression, ... dépendent de l'une ou l'autre des vitesses.

## 4- Pression cinétique du gaz parfait

- La pression peut s'expliquer comme le choc élastique des particules sur les parois du récipient.
- Considérons une surface  $S$  et l'axe  $Ox$  perpendiculaire à  $S$ . Une particule de vitesse  $v$  percute la paroi en  $O$ . Après le choc, la particule repart avec une vitesse  $v'$

- On peut analyser le choc en supposant qu'il débute à l'instant  $t_1$  et qu'il se termine à  $t_2$ . Au cours du choc, la vitesse est modifiée et si  $f$  est la force qu'exerce la paroi (la réaction de la paroi est normale, le choc étant élastique) sur la particule de masse  $m$ , on a :

$$\vec{f} = m \frac{d\vec{v}}{dt}$$



- La particule exercera sur la paroi la force  $-f$  et la percussion s'écrira :

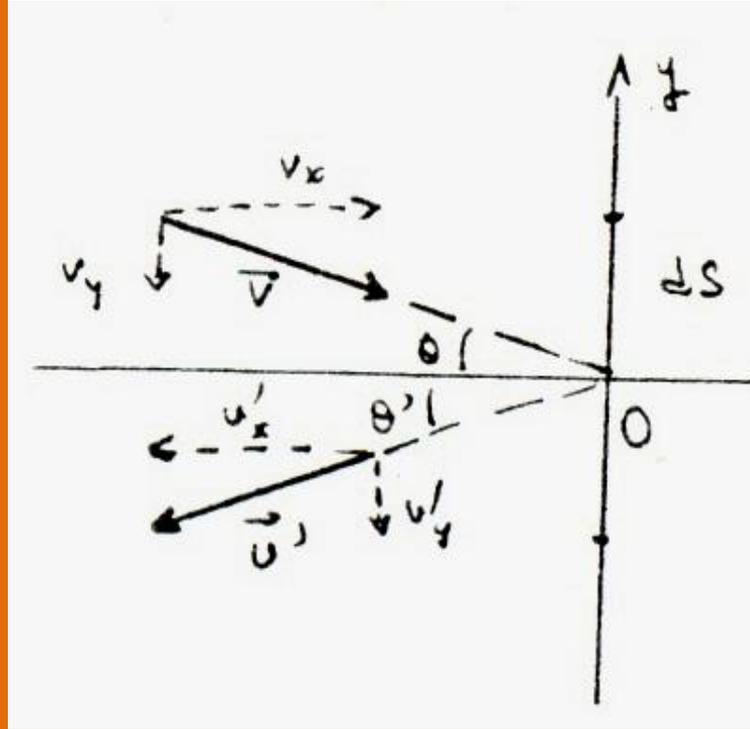
$$\int_{t_1}^{t_2} -\vec{f} dt = -\int_v^0 m d\vec{v} = m\vec{v} = \vec{p}$$

Comme tous les angles  $\theta$  sont possibles, pour un nombre très grand, seule la composante suivant Ox sera en moyenne non nulle (c'est-à-dire  $mv_x$ ).

La réaction de la paroi étant normale à la surface :

$\frac{d\vec{p}}{dt}$  n'a donc pas de composantes suivant Oy.

$$m \frac{dV_y}{dt} = 0 \Rightarrow V_y = Cte \Rightarrow V_{1y} = V_{2y}$$



Le choc étant élastique, il y a conservation de l'énergie cinétique de la particule avant et après le choc :

$$\frac{1}{2}m\|\vec{V}_1\|^2 = \frac{1}{2}m\|\vec{V}_2\|^2 \Rightarrow V_{1x}^2 + V_{1y}^2 = V_{2x}^2 + V_{2y}^2$$

$$\Rightarrow V_{1x}^2 = V_{2x}^2 \Rightarrow V_{1x} = \pm V_{2x}$$

Seule la solution  $V_{1x} = -V_{2x}$  est à retenir car l'autre solution correspond à l'absence de choc.

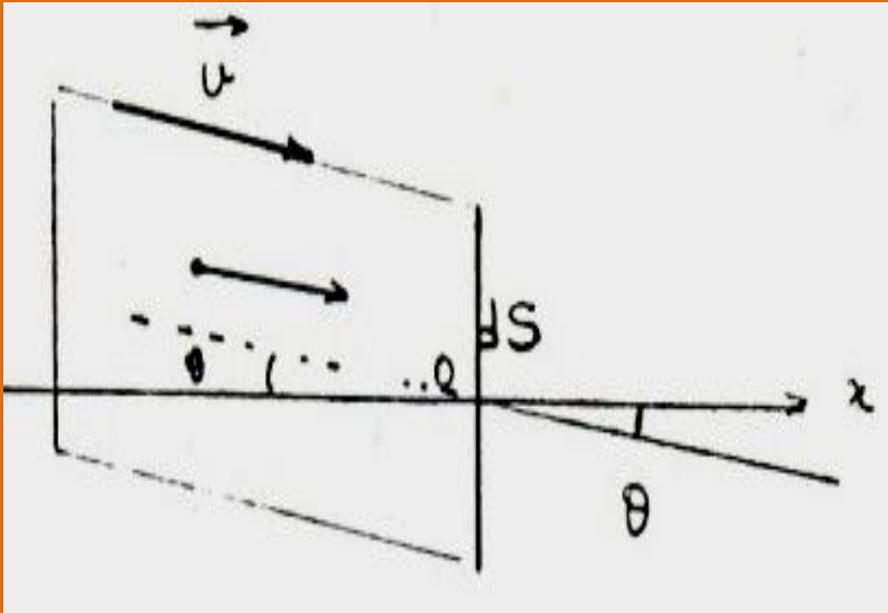
La variation de la quantité du mouvement durant tout le choc est :

$$\Delta \vec{p} = \int_{\text{avant}}^{\text{après}} m d\vec{V} = m(\vec{V}_2 - \vec{V}_1) \Rightarrow \begin{cases} \Delta p_y = 0 \\ \Delta p_x = -2mV_{1x} \end{cases}$$

(le signe  $-$  indique qu'elle est dirigée vers l'intérieur du récipient)

Chaque particule amène sa contribution à la pression soit la percussion  $2mV_x$

*Considérons maintenant des particules ayant des vitesses faisant toutes le même angle  $\theta$  avec  $Ox$ .*



Pendant le temps  $dt$ , le nombre de chocs produit par les particules sur les parois est égal au nombre de molécules se trouvant dans le cylindre (surface  $dS$ , hauteur  $v \cos \theta = v_x$ )

Le nombre de particules est donc égal à :  $\frac{N}{V} \cdot |V_x| dS dt$

En fait, les seules particules participant à la pression sont celles se dirigeant vers  $dS$ . Du fait de l'isotropie, le nombre de particules cherché est :

$$\frac{1}{2} \frac{N}{V} \cdot |V_x| dS dt$$

La percussion reçue par la surface  $dS$  pendant le temps  $dt$  est :

$$\frac{1}{2} \frac{N}{V} \cdot |V_x| dS dt \cdot 2mV_x = m \frac{N}{V} V_x^2 dS dt$$

C'est la valeur moyenne des percussions qu'il faut prendre en compte donc :

$$m \frac{N}{V} \overline{V_x^2} dS dt$$

La force moyenne s'exerçant sur la paroi s'écrit :

$$\overline{F} = PdS = m \frac{N}{V} \overline{V_x^2} dS$$

$$\Rightarrow P = m \frac{N}{V} \overline{V_x^2}$$

La pression peut s'exprimer en fonction de la vitesse quadratique moyenne, car du fait de l'isotropie des vitesses :

$$v^{*2} = \overline{V_x^2} + \overline{V_y^2} + \overline{V_z^2} = 3\overline{V_x^2}$$

Soit finalement :

$$P = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} v^{*2}$$

## 5 - Equation d'état du gaz parfait

L'expression de la pression constitue l'équation d'état du gaz parfait

C'est l'équation cinétique, si l'on compare avec l'équation d'état d'un gaz parfait  $PV = RT$

Avec  $N.m = M$  si  $M$  : masse molaire et  $N$  : nombre d'Avogadro et  $k = R/N$  (constante de Boltzmann).

$$PV = \frac{1}{3}mNv^{*2} = \frac{1}{3}Mv^{*2} = RT = kNT$$

On peut déduire que :

$$v^* = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

On peut également déterminer le paramètre  $\alpha$  de la loi de distribution de Maxwell

$$v^* = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3}{2\alpha}} \Rightarrow \boxed{\alpha = \frac{m}{2kT}}$$

La loi de distribution de Maxwell est ainsi totalement explicitée :

$$\boxed{P(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}}$$

$v^*$  ne dépend que de la température pour un gaz donné.

Exemple : Soit  $M = 2\text{g}$  (gaz d' $\text{H}_2$ )

- A la température  $T = 273\text{ K}$  :

$$v^* = 1845,15\text{ m/s}$$

- A  $T = 373\text{ K}$  :  $v^* = 2156,78\text{ m/s}$

$\Rightarrow$  La température peut être considérée comme la mesure de *l'agitation* des molécules.

## 6- Energie d'un gaz parfait

- Cette énergie dépend de l'atomicité des gaz.
- Pour un gaz monoatomique : les molécules, considérées comme des sphères indéformables sans interaction entre elles, ne possèdent qu'une seule forme d'énergie : l'énergie cinétique de translation.

$$U = \sum \frac{1}{2}mv^2$$

- Statistiquement l'énergie sera égale à la valeur moyenne, soit pour une mole :

$$U = \sum \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} M \overline{v^2} = \frac{1}{2} M v^{*2} = \frac{3}{2} RT$$

L'énergie ne dépend que de la température et non de la nature du gaz.

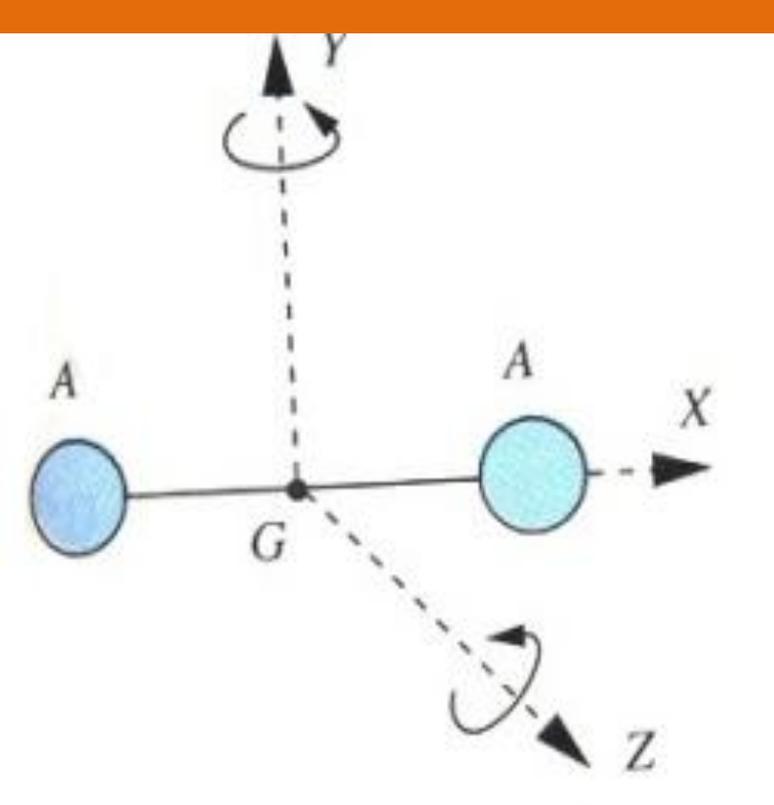
- La mécanique statistique considère comme la distribution la plus probable de l'énergie, celle qui **répartit**, une fois l'équilibre établi, l'énergie également entre **tous les degrés de liberté** de toutes les molécules.
- Pour un gaz parfait monoatomique, on dispose de 3 degrés de liberté de l'énergie de translation (car on peut décomposer le mouvement selon 3 axes).

$U = (3/2)RT$  pour une mole, soit pour une molécule une énergie moyenne  $(3/2)kT$

Ce qui correspond à une valeur moyenne de  $1/2kT$  pour **chaque degré** de liberté soit pour **une mole**  $1/2RT$ .

- Si le gaz n'est plus monoatomique, il faut emmagasiner de l'énergie par rotation ou par vibration.

Ainsi, si on dénombre les énergies moyennes associées aux mouvements possibles :



-Mouvement de translation de l'ensemble : 3 degrés de liberté :  $3 \cdot (1/2) \cdot RT$

-Mouvement de rotation autour des axes Gy et Gz :  $2 \cdot (1/2) \cdot RT$

-La rotation autour de Ox n'intervient pas, la molécule reste inchangée.

A haute température, il faut tenir compte aussi des mouvements de vibration suivant Gx (oscillateur harmonique).