

Polycopié de cours

PHYSIQUE STATISTIQUE

Master 1 Physique des Matériaux
Master 1 Physique Energétique et Energies Renouvelables

Université Ziane Achour – Djelfa

CHAPITRE III

THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ

I.	INTRODUCTION	2
II.	FONCTION DE DISTRIBUTION DES VITESSES	2
III.	VECTEUR VITESSE MOYENNE	5
IV.	ÉNERGIE CINÉTIQUE MOYENNE	6
V.	FONCTION DE DISTRIBUTION DU MODULE DE LA VITESSE	7
VI.	PRESSION ET ÉQUATION D'ÉTAT	9
VII.	CAPACITÉ CALORIFIQUE	11
VIII.	EXEMPLE DE L'ATMOSPHERE ISOTHERME	13

THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ

I. INTRODUCTION

Dans la théorie cinétique des gaz, nous nous proposons d'expliquer les propriétés d'un gaz parfait, en utilisant les lois du mouvement appliquées aux molécules composant le gaz. Cependant, le nombre de particules étudiées est très grand (de l'ordre du nombre d'Avogadro \mathcal{N}_A), il est alors impossible de calculer les variables cinématiques de chaque particule, on utilise donc le calcul statistique pour connaître les grandeurs moyennes relatives au système.

Dans la théorie cinétique des gaz les lois de la mécanique utilisées et les variables sont celles définies par la mécanique classique, les vitesses et les positions prennent alors des valeurs continues (qui peuvent être infinies). Dans ce cas, le calcul statistique pour des variables aléatoires (ou considérées comme tel) impose la définition d'une fonction de distribution des probabilités appelée aussi densité de probabilité.

Dans un gaz parfait monoatomique les molécules sont représentées par des sphères rigides très petites qui n'interagissent pas entre elles (c'est le cas d'un gaz dilué) et qui n'interagissent pas avec un champ extérieur. Dans ce cas l'énergie totale d'une molécule est égale à son énergie cinétique de translation.

$$E(\vec{r}, \vec{v}) = E_C(\vec{v}) + E_P(\vec{r}) = E_C(\vec{v})$$

Ou

$$E(\vec{r}, \vec{v}) = \frac{1}{2}m.v^2 = \frac{1}{2}m.(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

A partir des lois de la mécanique, la théorie cinétique permet de retrouver les grandeurs thermodynamiques macroscopiques du gaz parfait en équilibre thermodynamique, notamment l'équation d'état de Boyle et Marriott.

Dans le cas d'un gaz parfait diatomique, nous le verrons plus tard, l'énergie cinétique d'une molécule est la somme d'une énergie cinétique de translation et d'une énergie cinétique de rotation. Dans le cas générale l'énergie cinétique est composée de trois termes relatifs à la translation ; la rotation et la vibration.

La théorie cinétique est aussi applicable – moyennant quelques modifications – à un système où les interactions entre molécules n'est pas négligeable.

II. FONCTION DE DISTRIBUTION DES VITESSES

La fonction $F(\vec{r}, \vec{v})$ de distribution de Maxwell et Boltzmann nous donne la densité de probabilité pour une molécule ayant pour position $\vec{r}(x, y, z)$ et possédant un vecteur vitesse $\vec{v}(v_x, v_y, v_z)$

$$F(\vec{r}, \vec{v}) = A. \exp\left(-\frac{E(\vec{r}, \vec{v})}{k_B T}\right)$$

A est une constante de normalisation.

$k_B = 1,380\,658 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ est la constante de Boltzmann.

T la température du gaz parfait.

$$E(\vec{r}, \vec{v}) = E_C(\vec{v}) + E_P(\vec{r})$$

Est l'énergie mécanique totale de la molécule.

La probabilité d'avoir une molécule dans une position $\vec{r}(x, y, z)$ à $d^3r = dx dy dz$ près, ayant une vitesse $\vec{v}(v_x, v_y, v_z)$ à $d^3v = dv_x dv_y dv_z$ près est donnée par :

$$dP(\vec{r}, \vec{v}) = F(\vec{r}, \vec{v}) \cdot d^3r \cdot d^3v$$

La condition de normalisation étant

$$\int_{\vec{r}} \int_{\vec{v}} dP(\vec{r}, \vec{v}) = 1$$

Ce qui donne

$$A = \left[\int_{\vec{r}} \int_{\vec{v}} \exp\left(-\frac{E(\vec{r}, \vec{v})}{k_B T}\right) \cdot d^3r \cdot d^3v \right]^{-1}$$

Il est plus commode de définir un espace mathématique à six dimensions (x, y, z, v_x, v_y, v_z) où la probabilité précédente représente la probabilité de trouver la molécule dans un volume $d^3r \cdot d^3v$ autour du point (x, y, z, v_x, v_y, v_z) . Le nombre de particules se trouvant dans ce volume est obtenu en multipliant cette probabilité par le nombre total de molécules N :

$$dN(\vec{r}, \vec{v}) = N \cdot dP(\vec{r}, \vec{v})$$

Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique les molécules n'interagissent pas entre elles et n'interagissent pas avec un champ extérieur. Leur énergie potentielle est donc nulle (constante considérée comme nulle) et l'énergie totale de chaque particule est égale à son énergie cinétique

$$E(\vec{r}, \vec{v}) = E_C(\vec{v}) = \frac{1}{2} m \cdot v^2 = \frac{1}{2} m \cdot (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

Dans ce cas la fonction de distribution ne dépend que de l'énergie cinétique de la molécule, elle est appelée « fonction de distribution des vitesses ».

$$F(\vec{r}, \vec{v}) = f(\vec{v})$$

Avec

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_B T}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{m}{2 \cdot k_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right)$$

Et $(m/2\pi k_B T)^{3/2}$ est la constante de normalisation.

La probabilité pour que la molécule possède une vitesse $\vec{v}(v_x, v_y, v_z)$ à $d^3v = dv_x dv_y dv_z$ près (ou qu'elle soit localisée dans un volume d^3v autour de (v_x, v_y, v_z) dans l'espace (v_x, v_y, v_z)) est égale à :

$$dP(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_B T}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m}{2 \cdot k_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \cdot dv_x dv_y dv_z$$

Et le nombre de molécules ayant une vitesse $\vec{v}(v_x, v_y, v_z)$ à $d^3v = dv_x dv_y dv_z$ près est :

$$dN(\vec{v}) = N \cdot \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_B T} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m}{2 \cdot k_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \cdot dv_x dv_y dv_z$$

La fonction de distribution $f(\vec{v})$ peut être décomposée en trois fonctions de distribution équivalentes suivant les trois composantes de la vitesse.

$$f(\vec{v}) = g(v_x) \cdot g(v_y) \cdot g(v_z)$$

Et

$$g(v_i) = \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_B T} \right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{m v_i^2}{2 \cdot k_B T}\right)$$

La fonction $g(v_i)$ est une gaussienne, le maximum se trouvant en $v_i = 0$. La figure 01. montre la courbe $g(v_i)$ en fonction de v_i pour une température donnée. L'aire sous la courbe est égale à l'intégrale :

$$P(v_{i1} \leq v_i \leq v_{i2}) = \int_{v_{i1}}^{v_{i2}} g(v_i) \cdot dv_i$$

Qui donne la probabilité pour que la composante v_i de la vitesse de la molécule soit comprise entre les valeurs v_{i1} et v_{i2} .

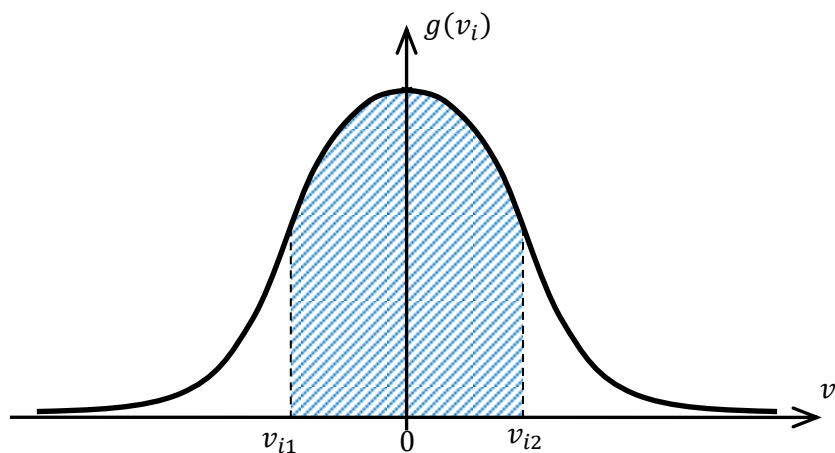


Figure 01 : Fonction de distribution $g(v_i)$ en fonction de la composante v_i .

Dans la figure 02. Nous avons représenté deux courbes $g(v_i)$ pour deux températures différentes $T_2 > T_1$.

On remarque que plus la température est élevée plus la gaussienne est étalée et son maximum diminue.

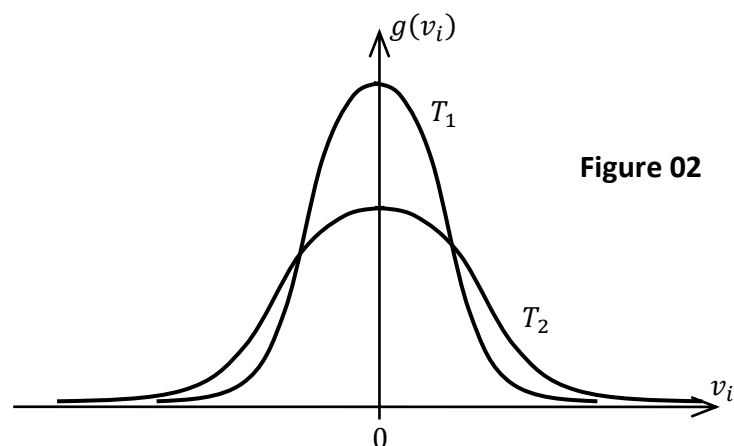


Figure 02

III. VECTEUR VITESSE MOYENNE

A l'équilibre thermodynamique, les grandeurs intensives sont constantes sur tout le volume qu'occupe le système ($T = \text{constante}$ et $p = \text{constante}$), la valeur moyenne d'une grandeur A est donnée par l'intégrale :

$$\langle A \rangle = \iiint_{-\infty}^{+\infty} A \cdot f(\vec{v}) \cdot d^3v$$

D'où

$$\langle v_x \rangle = \iiint_{-\infty}^{+\infty} v_x \cdot f(\vec{v}) \cdot dv_x dv_y dv_z$$

Et

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x \cdot g(v_x) \cdot dv_x \times \int_{-\infty}^{+\infty} g(v_y) \cdot dv_y \times \int_{-\infty}^{+\infty} g(v_z) \cdot dv_z$$

Comme les fonctions $g(v_i)$ sont normées on a :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(v_y) \cdot dv_y = \int_{-\infty}^{+\infty} g(v_z) \cdot dv_z = 1$$

Le calcul de l'intégrale qui reste donne

$$\int_{-\infty}^{+\infty} v_x \cdot g(v_x) \cdot dv_x = \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_B T} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2 \cdot k_B T}} \cdot dv_x = 0$$

Nous avons alors

$$\langle v_x \rangle = 0$$

De la même manière

$$\langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0$$

On trouve finalement que le vecteur vitesse moyenne d'une molécule est nul.

$$\langle \vec{v} \rangle = \langle v_x \rangle \cdot \vec{e}_x + \langle v_y \rangle \cdot \vec{e}_y + \langle v_z \rangle \cdot \vec{e}_z = \vec{0}$$

Ceci est dû au fait qu'à l'équilibre thermodynamique la molécule se déplace aléatoirement dans tous les sens, de telle manière que son déplacement global calculé sur une période donnée assez grande soit nul. Dans ce cas de figure, il n'y a pas de déplacement d'ensemble des molécules.

Remarque :

L'interprétation que nous venons de donner implique le calcul d'une moyenne dans le temps $\langle A \rangle_t$, alors que la valeur moyenne calculée plus haut porte sur les différents états du système $\langle A \rangle_{\text{vitesses}}$. L'équivalence entre ces deux moyennes sera développée dans le chapitre suivant, elle porte le nom d' « hypothèse ergodique ».

IV. ÉNERGIE CINÉTIQUE MOYENNE

Dans le cas d'un gaz parfait l'énergie interne est égale à la somme des énergies totale des particules, comme l'énergie d'interaction est nulle, le calcul de l'énergie interne revient à calculer l'énergie cinétique de chaque molécule.

Le mouvement de la molécule étant aléatoire, nous allons calculer la valeur moyenne de cette énergie.

$$E_C(\vec{v}) = \frac{1}{2} m \cdot v^2$$

Ou

$$E_C = \frac{1}{2} m \cdot (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = E_{Cx} + E_{Cy} + E_{Cz}$$

La valeur moyenne

$$\langle E_{Cx} \rangle = \frac{1}{2} m \cdot \langle v_x^2 \rangle$$

Avec

$$\langle v_x^2 \rangle = \iiint_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \cdot f(\vec{v}) \cdot dv_x dv_y dv_z$$

Donc

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \cdot g(v_x) \cdot dv_x \times \int_{-\infty}^{+\infty} g(v_y) \cdot dv_y \times \int_{-\infty}^{+\infty} g(v_z) \cdot dv_z$$

Comme

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(v_y) \cdot dv_y = \int_{-\infty}^{+\infty} g(v_z) \cdot dv_z = 1$$

Alors

$$\langle v_x^2 \rangle = \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_B T} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} \cdot dv_x$$

Le calcul donne

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}$$

Et

$$\langle E_{Cx} \rangle = \frac{1}{2} m \cdot \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

De la même manière

$$\langle E_{Cy} \rangle = \langle E_{Cz} \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

Finalement

$$\langle E_C \rangle = \langle E_{Cx} \rangle + \langle E_{Cy} \rangle + \langle E_{Cz} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Dans le cas d'un gaz parfait constitué de N molécules identiques

$$U = N \cdot \langle E_C \rangle = \frac{3}{2} N \cdot k_B T = \frac{3}{2} n \cdot R \cdot T$$

Remarque :

Les trois directions de déplacement étant équivalentes (absence de champ extérieur), les trois valeurs moyennes des énergies cinétiques sont égales :

$$\langle E_{Cx} \rangle = \langle E_{Cy} \rangle = \langle E_{Cz} \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

On dit que la symétrie implique une *équipartition de l'énergie*.

Remarque :

Calculons l'écart quadratique moyen d'une des composantes de la vitesse. Comme :

$$\langle v_i \rangle = 0 \quad \text{et} \quad \langle v_i^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}$$

L'écart type est donné par :

$$\Delta v_i = \sqrt{\langle v_i^2 \rangle - \langle v_i \rangle^2} = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

Cet écart type donne une mesure de la dispersion des valeurs de cette composante autour de sa valeur moyenne, donc il nous donne une mesure de l'étalement de la gaussienne $g(v_i)$. Nous remarquons que plus la température augmente, plus l'écart type augmente ce qui implique un étalement plus large de la gaussienne, le maximum diminue, car l'aire sous la gaussienne doit rester égal à l'unité.

V. FONCTION DE DISTRIBUTION DU MODULE DE LA VITESSE

Pour calculer la probabilité pour que la molécule possède une vitesse $\vec{v}(v_x, v_y, v_z)$ à $d^3v = dv_x dv_y dv_z$ près, nous calculons :

$$dP(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_B T} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m}{2 \cdot k_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \cdot dv_x dv_y dv_z$$

Nous cherchons maintenant la probabilité pour qu'une particule possède une vitesse v à dv près quelque soit sa direction. Dans ce cas, nous utiliserons les coordonnées sphériques :

$$d^3v = v^2 \cdot \sin \theta \cdot dv \cdot d\theta \cdot d\varphi$$

Donc

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

Et la probabilité pour qu'une particule possède une vitesse v à dv près quelque soit sa direction s'obtient en intégrant sur toutes les directions θ et φ .

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

La fonction de distribution du module de la vitesse étant donnée par :

$$dP(v) = \tilde{f}(v) \cdot dv$$

Alors

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

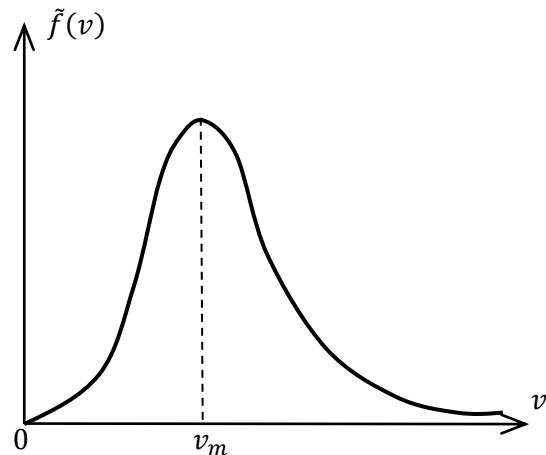
La courbe de la fonction $\tilde{f}(v)$ est représentée dans la figure 03.

Le maximum de cette fonction est obtenu en posant

$$\left(\frac{d\tilde{f}(v)}{dv} \right)_{v=v_m} = 0$$

Ce qui donne

$$v_m = \sqrt{2} \cdot \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$



Appelée aussi vitesse thermique des molécules et notée $v_{th} = v_m$.

Figure 03 : Fonction de distribution du module de la vitesse $\tilde{f}(v)$

Cette distribution nous permet de calculer la valeur moyenne du module de la vitesse, qui n'est pas nul :

$$\langle v \rangle = \int_0^{+\infty} v \cdot \tilde{f}(v) \cdot dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v^3 \cdot e^{-\frac{m \cdot v^2}{2 \cdot k_B T}} dv$$

Et

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

On retrouve en outre la valeur moyenne du carré de la vitesse

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{+\infty} v^2 \cdot \tilde{f}(v) \cdot dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v^4 \cdot e^{-\frac{m \cdot v^2}{2 \cdot k_B T}} dv$$

Donc

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

La vitesse quadratique moyenne est définie par

$$v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3} \cdot \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

Remarque :

Pour une même température, nous avons toujours

$$v_m \leq \langle v \rangle \leq v^*$$

L'égalité étant obtenue à température nulle.

VI. PRESSION ET ÉQUATION D'ÉTAT

Dans ce qui précède nous avons trouvé une relation entre la vitesse des particules et la température d'un gaz parfait, nous en avons déduit l'énergie interne d'un gaz parfait qui n'est fonction que de la température. Nous pouvons relier d'autres variables thermodynamiques au mouvement des molécules du gaz parfait.

La quantité de matière est exprimée en thermodynamique macroscopique par le nombre de moles du gaz, ce dernier est lié au nombre de particules (point de vu microscopique) par la constante d'Avogadro $N = n \cdot \mathcal{N}_A$.

Le volume du gaz est l'espace occupé par les molécules du gaz.

En dernier, il nous reste à relier la pression au mouvement des molécules. Comme la pression résulte de la force qu'exerce le gaz sur une paroi donné, il nous faut considérer l'action que peut avoir une molécule ou un ensemble de molécules sur cette paroi.

La force appliquée par un gaz sur une paroi est égale à la somme vectorielle des forces exercées par l'ensemble des molécules qui le composent sur cette même paroi.

La force appliquée par une molécule sur la paroi est le résultat de l'impact de la molécule sur la surface de la paroi. Afin calculer cette force, nous allons considérer une surface infinitésimale plane dS perpendiculaire à l'axe (Ox). Pour qu'une molécule puisse atteindre cette surface, elle doit avoir une composante de la vitesse positive suivant (Ox) ($v_{1x} > 0$). Après la collision la composante de la vitesse de la molécule suivant l'axe (Ox) devient négative ($v_{2x} < 0$). Nous notons \vec{v}_1 et \vec{v}_2 les vecteurs vitesses de la molécule avant et après le choc.

La collision est considérée comme élastique dans la mesure où la masse de la molécule est négligeable devant la masse de la paroi. Dans ce cas, la molécule ne transfère aucune énergie cinétique à la paroi, son énergie cinétique reste constante et donc, le module de sa vitesse reste également constant ($|\vec{v}_1| = |\vec{v}_2| = v$). Les composantes de la vitesse reste constant en valeur absolue seul le signe de la composante suivant l'axe (Ox) change.

$$\begin{cases} v_{2x} = -v_{1x} = -v_x \\ v_{2y} = +v_{1y} \\ v_{2z} = +v_{1z} \end{cases}$$

La variation de la quantité de mouvement de la molécule est égale à (figure 04.a.)

$$\Delta\vec{p} = m \cdot \Delta\vec{v} = m \cdot (\vec{v}_2 - \vec{v}_1)$$

Donc

$$\Delta\vec{p} = m \cdot (v_{2x} - v_{1x}) \cdot \vec{e}_x = -2m \cdot v_x \cdot \vec{e}_x$$

Et la force appliquée par la paroi sur la molécule

$$\vec{f}_{\text{paroi/molécule}} = \frac{\Delta\vec{p}}{\Delta t} = -\frac{2m \cdot v_x}{\Delta t} \vec{e}_x$$

En utilisant le principe de l'action et de la réaction, la force appliquée par la molécule sur la paroi est donnée par

$$\vec{f}_{\text{molécule/paroi}} = \vec{f} = \frac{2m \cdot v_x}{\Delta t} \vec{e}_x$$

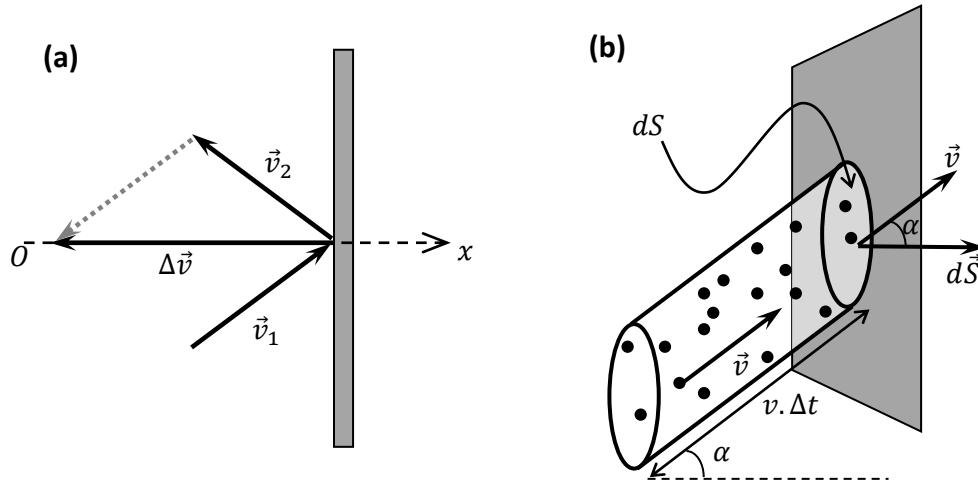


Figure 04

Calculons maintenant la force appliquée par toutes les molécules incidentes sur la surface dS . D'après la figure 04.b. les particules ayant une vitesse \vec{v} qui frappent la surface dS durant un intervalle de temps Δt , sont contenues dans le prisme cylindrique de base dS et de hauteur $v \cdot \Delta t \cdot \cos \alpha$, avec α est l'angle entre $d\vec{S}$ et \vec{v} . D'où les molécules incidentes sont contenues dans un volume

$$d\tau = v \cdot \Delta t \cdot \cos \alpha \cdot dS$$

Comme

$$v \cdot \cos \alpha = \vec{v} \cdot \vec{e}_x = v_x$$

Alors

$$d\tau = v_x \cdot \Delta t \cdot dS$$

Le nombre de molécules contenues dans ce volume est obtenu en multipliant la densité volumique, considérée uniforme, par le volume

$$dN = \frac{N}{V} d\tau = \frac{N}{V} v_x \cdot \Delta t \cdot dS$$

Et la force appliquée par toutes les molécules ayant une vitesse \vec{v} est donnée par :

$$d\vec{F} = dN \cdot \vec{f} = \frac{2m \cdot N}{V} dS \cdot v_x^2 \cdot \vec{e}_x$$

La proportion de molécules ayant une vitesse \vec{v} est donnée par le facteur de Maxwell-Boltzmann

$$\left(\frac{m}{2\pi \cdot k_B T}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m}{2 \cdot k_B T}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

Pour obtenir la force totale appliquée par toutes les molécules du gaz quelque soit leur vitesse (à condition que $v_x > 0$) on intègre sur toutes les vitesses en respectant la condition précédente. Il vient que :

$$\vec{F} = \iiint d\vec{F} \cdot \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_B T}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m}{2 \cdot k_B T}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

Et

$$\vec{F} = \frac{2m \cdot N}{V} dS \left\{ \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \cdot \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_B T}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m}{2 \cdot k_B T}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \right\} \cdot \vec{e}_x$$

Comme

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \cdot \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_B T} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m}{2 \cdot k_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z = \frac{k_B T}{m}$$

Et que la fonction à intégrer est paire. Alors :

$$\int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \cdot \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_B T} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m}{2 \cdot k_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z = \frac{k_B T}{2m}$$

Donc

$$\vec{F} = \frac{N}{V} k_B T \cdot dS \cdot \vec{e}_x$$

La pression du gaz appliquée sur la paroi est donnée par

$$p = \frac{F}{dS} = \frac{N}{V} k_B T$$

On obtient finalement :

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

Qui est l'équation d'état des gaz parfaits.

Remarque :

Puisque le choc est élastique et que l'énergie cinétique des molécules reste constante, donc leur vitesse ne change pas et la température du gaz aussi ($E_C = \text{constante} \Rightarrow T = \text{constante}$). D'où l'équation d'état que nous venons de trouver est valable à l'équilibre thermodynamique.

VII. CAPACITÉ CALORIFIQUE

Nous avons calculé précédemment l'énergie interne d'un gaz parfait, que nous avons trouvé en fonction de la température uniquement :

$$U = N \cdot \langle E_C \rangle = \frac{3}{2} n \cdot R \cdot T$$

Ou

$$dU = \frac{3}{2} n \cdot R \cdot dT$$

Comme

$$dU = n \cdot C_V \cdot dT$$

En comparant, il vient que pour un gaz parfait monoatomique, nous avons :

$$C_V = \frac{3}{2} R$$

Et

$$C_p = C_V + R = \frac{5}{2} R$$

CAS DES MOLÉCULES DIATOMIQUES

Dans le cas d'un gaz parfait constitué de molécules diatomiques, l'énergie totale reste égale à l'énergie cinétique, mais cette dernière comprend, en plus des énergies cinétiques de translation suivant les trois axes, les deux termes d'énergie cinétique de rotation suivant les axes perpendiculaires à l'axe de révolution de la molécule, voir la figure 05.

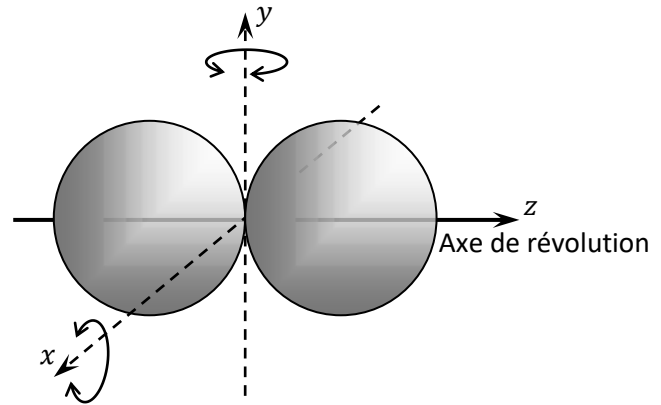


Figure 05 : Axes de rotation dans une molécule diatomique

$$E_C = E_{Cx} + E_{Cy} + E_{Cz} + E_{Crx} + E_{Cry} = \frac{1}{2}m \cdot (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + \frac{1}{2}I \cdot (\omega_x^2 + \omega_y^2)$$

I est le moment d'inertie suivant les axes équivalents (Ox) et (Oy).

ω_x et ω_y sont respectivement les vitesses angulaires de rotations suivant les axes (Ox) et (Oy).

La fonction de distribution s'écrit dans ce cas

$$f(\vec{v}) = A \cdot \exp\left(-\frac{m}{2 \cdot k_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right) \cdot \exp\left(-\frac{I}{2 \cdot k_B T} (\omega_x^2 + \omega_y^2)\right)$$

A est une constante de normalisation, elle est calculée à partir de la condition :

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} \iint_{-\infty}^{+\infty} f(\vec{v}) \cdot dv_x dv_y dv_z d\omega_x d\omega_y = 1$$

On trouve alors

$$A = \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_B T}\right)^{3/2} \left(\frac{I}{2\pi \cdot k_B T}\right)$$

Le calcul des valeurs moyennes donne

$$\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = \langle \omega_x \rangle = \langle \omega_y \rangle = 0$$

Et

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \quad \text{et} \quad \langle \omega_x^2 \rangle = \langle \omega_y^2 \rangle = \frac{k_B T}{I}$$

L'énergie cinétique moyenne

$$\langle E_{Cx} \rangle = \langle E_{Cy} \rangle = \langle E_{Cz} \rangle = \langle E_{Crx} \rangle = \langle E_{Cry} \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

Donc

$$\langle E_C \rangle = \frac{5}{2} k_B T$$

Et l'énergie interne du gaz parfait diatomique

$$U = N \cdot \langle E_C \rangle = \frac{5}{2} nRT$$

D'où les capacités calorifiques

$$C_V = \frac{5}{2} R$$

$$C_p = C_V + R = \frac{7}{2} R$$

Remarque :

Pour un gaz parfait dont chaque molécule possède η degrés de liberté.

$$U = \frac{\eta}{2} n \cdot R \cdot T$$

$$C_V = \frac{\eta}{2} R$$

$$C_p = C_V + R = \frac{\eta + 2}{2} R$$

VIII. EXEMPLE DE L'ATMOSPÈRE ISOTHERME

Dans cet exemple nous considérons l'atmosphère comme un gaz parfait à température constante et subissant l'attraction gravitationnelle terrestre.

Nous subdivisons une colonne d'air de base S en couches d'épaisseur dz , l'axe (Oz) étant l'axe vertical (figure 06). Une couche d'épaisseur dz se trouvant à une hauteur z reste en équilibre sous l'effet de deux forces opposées : la force d'attraction de la terre et la force due à la différence de pression entre la couche qui lui est inférieure et la couche qui lui est supérieure.

Le volume de la couche est égal à

$$dV = S \cdot dz$$

La force de gravité est donnée par

$$F_g = dM \cdot g = \rho \cdot dV \cdot g$$

Donc

$$F_g = n(z) \cdot m \cdot S \cdot dz \cdot g$$

Avec $n(z) = dN/dV$ est la densité de molécules à une hauteur z .

La force due à la différence de pression

$$F_p = S \cdot (p(z) - p(z + dz)) = -S \frac{dp}{dz} dz$$

Le signe $(-)$ est dû au fait que la pression diminue quand z augmente ($\frac{dp}{dz} < 0$).

En utilisant l'équation d'état des gaz parfaits

$$p \cdot V = N \cdot k_B T$$

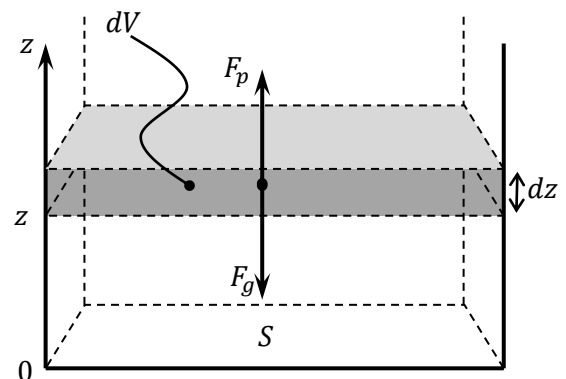


Figure 06

On a donc

$$p(z) = \frac{N}{V} k_B T = n(z) \cdot k_B T$$

Et

$$\frac{dp}{dz} = \frac{dn}{dz} k_B T$$

La condition d'équilibre dynamique de la couche $F_g = F_p$ s'écrit :

$$n(z) \cdot m \cdot g = - \frac{dn(z)}{dz} k_B T$$

D'où

$$\frac{dn(z)}{n(z)} = - \frac{mg}{k_B T} dz$$

En intégrant, nous trouvons :

$$n(z) = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)$$

Et

$$p(z) = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{mg \cdot z}{k_B T}\right) \quad \text{avec} \quad p_0 = n_0 \cdot k_B T$$

n_0 et p_0 sont respectivement la densité de molécules et la pressions à une altitude $z = 0$.

Nous retrouvons donc le facteur de Maxwell–Boltzmann sous la forme :

$$A \cdot \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right)$$

L'énergie dans ce cas est égale à l'énergie potentielle de la couche de hauteur z .