

VII -THEORIE CINETIQUE DES GAZ

1 – Pression thermodynamique :

Nous avons vu précédemment que la pression thermodynamique d'un gaz est donnée par la relation :

$$\frac{PV}{kT} = \frac{1}{a} \sum_i g_i \text{Log}(1 + az \exp(-\beta \varepsilon_i))$$

où $a = -1, 1, 0$ suivant que les particules sont des bosons, des fermions ou des particules discernables, respectivement.

Sachant que le volume V est macroscopique, les niveaux d'énergie sont si proches l'un de l'autre qu'une sommation sur les niveaux peut être remplacée par une intégration sur l'espace des phases permis (en prenant un état par volume h^3). On a donc :

$$\frac{PV}{kT} = \frac{1}{a} \iiint \text{Log}(1 + az \exp(-\beta \varepsilon(p))) \frac{d^3 r d^3 p}{h^3}$$

L'intégration sur la position donne V . L'intégrant ne dépend pas des angles, donc :

$$P = \frac{kT}{a} \int_0^\infty \text{Log}(1 + az \exp(-\beta \varepsilon(p))) \frac{4\pi p^2 dp}{h^3}$$

En utilisant l'intégration par parties, on obtient :

$$P = \frac{4\pi}{3h^3} \int_0^\infty \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta \varepsilon) + a} p \frac{d\varepsilon}{dp} p^2 dp$$

Le nombre de particules du gaz est donné par la relation :

$$N = \int \langle n_p \rangle \frac{d^3 q d^3 p}{h^3} = \int_0^\infty \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta \varepsilon) + a} \frac{V 4\pi p^2 dp}{h^3}$$

En comparant les expressions de N et P , nous pouvons écrire :

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \left\langle p \frac{d\varepsilon}{dp} \right\rangle$$

Si la relation entre l'énergie et la quantité de mouvement est de la forme :

$$\varepsilon \propto p^s$$

alors :

$$\left\langle p \frac{d\varepsilon}{dp} \right\rangle = s \langle \varepsilon \rangle$$

et donc :

$$P = \frac{1}{3} s \frac{E}{V}$$

où E est l'énergie totale du gaz.

Cas particuliers :

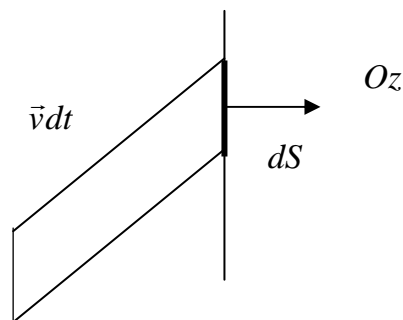
$$s=1 \quad \text{photons} \quad \varepsilon = pc \quad PV = \frac{1}{3} E$$

$$s=2 \quad \text{particules matérielles non relativistes} \quad \varepsilon = \frac{p^2}{2m} \quad PV = \frac{2}{3} E$$

Remarquons que les expressions précédentes de P sont indépendantes des statistiques auxquelles obéissent les particules.

2 – Pression cinétique :

La relation donnant P suggère que la pression d'un gaz vient du mouvement physique des particules ; elle pourrait donc être déduite de considérations cinétiques simplement. Dans ce but, nous considérons le bombardement, par les particules d'un gaz, d'une section de paroi d'un récipient. Considérons un élément de surface dS d'une paroi, normale à l'axe Oz et soit $f(\vec{v})d^3v$ la probabilité d'avoir la vitesse d'une particule comprise entre \vec{v} et $\vec{v} + d\vec{v}$. Combien de ces particules tomberont sur la surface dS pendant le temps dt ? Ce sont les particules contenues dans un cylindre de base dS et de hauteur $\vec{v}dt$. Le volume du cylindre est :



$$\vec{v}dt \cdot d\vec{S} = v_z dt dS$$

Ce nombre de particules sera :

$$d\vec{S} \cdot \vec{v} dt n f(\vec{v}) d\vec{v} = dS v_z dt n f(\vec{v}) d^3v$$

où le vecteur $d\vec{S}$ est dirigé suivant la normale Oz ; n est le nombre de particules par unité de volume. Par réflexion sur la paroi, la composante normale de la quantité de mouvement \vec{p} changera de p_z à $-p_z$. La quantité de mouvement perdue par les particules du gaz et donc communiquée par ces particules à la paroi, par unité de temps et par unité de surface, est :

$$2p_z v_z n f(\vec{v}) d\vec{v}$$

La pression cinétique du gaz est l'intégrale de cette expression sur toutes vitesses les possibles (avec la contrainte que la particule se dirige vers la paroi et donc que $v_z \geq 0$) :

$$P = 2n \int_{v_z \geq 0} \int \int p_z v_z f(\vec{v}) dv_z dv_x dv_y$$

Sachant que :

- $f(\vec{v})$ est une fonction paire de v (donc de v_z),
- le produit $p_z v_z$ est une fonction paire de v_z ,

nous avons :

$$P = n \int \int \int p_z v_z f(\vec{v}) d^3v$$

l'intégration se faisant sur toutes les vitesses possibles (sans aucune condition).

Cette relation peut être écrite :

$$P = n \langle p_z v_z \rangle$$

En passant aux coordonnées polaires :

$$\begin{cases} v_z = v \cos(\theta) \\ p_z = p \cos(\theta) \end{cases}$$

et sachant que $f(\vec{v})$ ne dépend pas des variables angulaires :

$$P = \int \int \int p v \cos^2 \theta 2\pi v^2 \sin \theta f(v) dv d\theta$$

On a donc la moyenne sur l'angle θ , avec le résultat :

$$\langle \cos^2(\theta) \rangle = \frac{\int_0^\pi 2\pi \sin \theta \cos^2 \theta d\theta}{\int_0^\pi 2\pi \sin \theta d\theta} = \frac{1}{3}$$

On obtient ainsi :

$$P = \frac{1}{3} n \langle pv \rangle$$

qui est identique à l'expression de P trouvée précédemment car :

$$v = \frac{d\varepsilon}{dp}$$

3 – Effusion des particules :

En utilisant les résultats précédents, nous pouvons déterminer le taux d'effusion R (nombre de particules qui sortent du récipient par seconde et par unité de surface) ; ce sont les particules qui tombent sur une surface unité, par unité de temps :

$$R = n \iiint_{v_z \geq 0} v_z f(\vec{v}) d^3v$$

En intégrant sur les variables angulaires, sachant

$$\text{que : } v_z = v \cos \theta$$

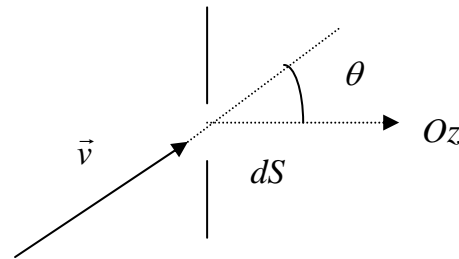
on a :

$$R = n\pi \int_0^\infty v^3 f(v) dv$$

Ceci peut s'écrire sous la forme :

$$R = \frac{1}{4} n \langle v \rangle$$

où $\langle v \rangle$ est la valeur moyenne du module de la vitesse. Ce résultat est indépendant de la statistique à laquelle obéissent les particules.



4 – Cas de Maxwell- Boltzmann :

Pour une étude quantitative, nous considérons le cas d'un gaz de Maxwell-Boltzmann. La probabilité $f(\vec{v})$ s'écrit sous la forme :

$$f(\vec{v}) d^3v = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) d^3v$$

C'est la relation classique pour la distribution des vitesses des molécules d'un gaz parfait. On voit que cette distribution est isotrope en v_x, v_y et v_z ; nous pouvons donc l'écrire en un produit de 3 distributions identiques, statistiquement indépendantes :

$$f(\vec{v}) d^3v = g(v_x) g(v_y) g(v_z) dv_x dv_y dv_z$$

où la fonction $g(v_x)$ est telle que :

$$g(v) dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT} \right) dv_x$$

En utilisant ces distributions, nous trouvons facilement que :

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

et aussi que :

$$\left\langle \frac{1}{2}mv_x^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2}mv_y^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2}mv_z^2 \right\rangle = \frac{1}{2}kT$$

Ce résultat est en accord avec le théorème d'équipartition de l'énergie et l'isotropie de la distribution des vitesses. On a ainsi :

$$\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{3}{2}kT$$

Le module moyen de la vitesse est donné par la relation :

$$\langle v \rangle = \frac{\int_0^{\infty} 4\pi v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv}{\int_0^{\infty} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv}$$

Il vaut :

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

A.N. Considérons un gaz (O_2) de Maxwell-Boltzmann à température ambiante ($T = 300^\circ K$). La masse d'une molécule est $m = 5.3 \times 10^{-26} Kg$. La valeur numérique de la valeur moyenne du module de la vitesse est alors : $\langle v \rangle = 446 m/s$.

En utilisant la relation donnant $\langle v \rangle$, nous avons, pour le taux d'effusion des particules :

$$R = n \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}$$

Considérons un gaz dans un volume V , percé d'un trou de surface s . La variation dn du nombre de particules par unité de volume est telle que :

$$Vdn = -Rsd t = -\frac{1}{4}n\langle v \rangle s dt$$

L'équation différentielle satisfaite par n est :

$$\frac{dn}{n} = -\frac{1}{4} \frac{\langle v \rangle s}{V} dt$$

En intégrant, nous avons :

$$n(t) = n(0) \exp(-t/\tau)$$

C'est une variation exponentielle avec la constante de temps :

$$\tau = \frac{4V}{s\langle v \rangle}$$

A.N. Pour un volume $V = 1l$ d'oxygène, à température ambiante, et un trou de surface $s = 1mm^2$, nous avons : $\tau \approx 10s$. Le récipient se vide donc rapidement.

5 – Distances dans les gaz :

1°) Distance moyenne entre particules :

Soit un gaz formé de N molécules dans un volume V . La distance moyenne entre particules est :

$$a = \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}$$

Pour un gaz parfait dans les conditions normales :

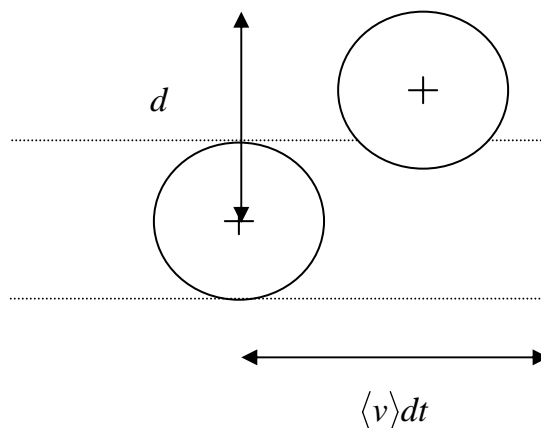
$$N = 6.02 \times 10^{23} \quad V = 22.4 \text{ litres}$$

On a : $a \approx 33 \text{ \AA}$.

Le diamètre des molécules étant de l'ordre de l'angström, on voit que les molécules sont éloignées l'une de l'autre.

2°) Fréquence de collision :

Les molécules sont en mouvement perpétuel aléatoire, à la vitesse $\langle v \rangle$. Représentons les molécules par des sphères dures de diamètre d . Deux molécules entrent en collision quand leurs centres se trouvent à une distance l'un de l'autre inférieure ou égale à d . La section efficace de collision est $\sigma = \pi d^2$. Pendant le temps dt , une molécule parcourt une distance : $\langle v \rangle dt$.



Cette molécule entre en collision avec toutes les molécules qui se trouvent dans le volume :

$$dV = \pi d^2 \langle v \rangle dt = \sigma \langle v \rangle dt$$

et qui sont au nombre de :

$$ndV = n\sigma \langle v \rangle dt$$

où n est le nombre de molécules par unité de volume. La fréquence de collision f est le nombre de collisions par unité de temps, soit :

$$f = n\sigma \langle v \rangle$$

Cette expression est bonne si les particules étaient fixes (mis à part celle qui entre en collision avec elles). Mais en fait, les molécules sont toutes en mouvement. C'est donc le module de la vitesse relative qui intervient :

$$\vec{v} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$$

Un calcul qui prend en compte une distribution de vitesses de Maxwell donne :

$$f = \sqrt{2} n \sigma \langle v \rangle$$

Pour l'azote dans les conditions normales : $d = 3.75 \text{ \AA}$. On a : $f = 8 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Une molécule subit 8 milliards de collisions par seconde. Le temps de collision \bar{t} est la durée entre deux collisions :

$$\bar{t} = \frac{1}{f} = 1.25 \cdot 10^{-10} \text{ s}$$

3°) Libre parcours moyen :

C'est la distance moyenne parcourue entre deux collisions :

$$l = \langle v \rangle \bar{t}$$

Pour l'azote dans les conditions normales :

$$l \approx 600 \text{ \AA}$$

On voit que le libre parcours moyen est beaucoup plus grand que la distance moyenne entre particules, qui est elle même beaucoup plus grande que les dimensions des molécules.

6 – Mélange de gaz parfaits :

Considérons un mélange de gaz parfaits, dans un volume V , à la température T . Soit P la pression totale dans le mélange. La caractéristique d'un gaz parfait est que les particules sont sans interaction. Les molécules d'une espèce chimique se meuvent donc

indépendant des molécules d'une autre espèce. Le transfert de quantité de mouvement entre les molécules d'une espèce et la paroi s'effectue comme si ces molécules occupaient seules le volume V . Il en résulte une pression partielle :

$$P_i = \frac{N_i kT}{V}$$

La pression totale du gaz est la somme des pressions partielles :

$$P = \sum_i P_i$$

Le nombre de particules total étant la somme des nombres de particules des espèces présentes :

$$N = \sum_i N_i$$

Nous avons alors la relation des gaz parfaits pour la pression totale et le nombre total de particules :

$$PV = NkT$$

Cette relation est la même que pour le cas où toutes les particules sont identiques. L'énergie interne du gaz est la somme des énergies internes des différentes espèces présentes :

$$U = \sum_i U_i$$

De même, l'entropie est la somme des entropies partielles :

$$S = \sum_i S_i$$