

Thermodynamique

Plan du cours 3.

- **Théorie cinétique des gaz :**

- *Calcul de la pression*

- *Température et Energie*

- *Dégrés de liberté d'une molécule*

- *Equation d'état du gaz parfait*



Ludwig Boltzmann (1844-1906),

Théorie cinétique des gaz : présentation

Probleme : trouver la valeur des variables macroscopiques d'un système de N particules.

- Chaque particule (atome, molécule) de masse m est décrite par :

$$v_i = \frac{dl_i}{dt} \quad \text{avec} \quad i \equiv x, y, z \quad \gamma_i = \frac{d^2 l_i}{dt^2}$$

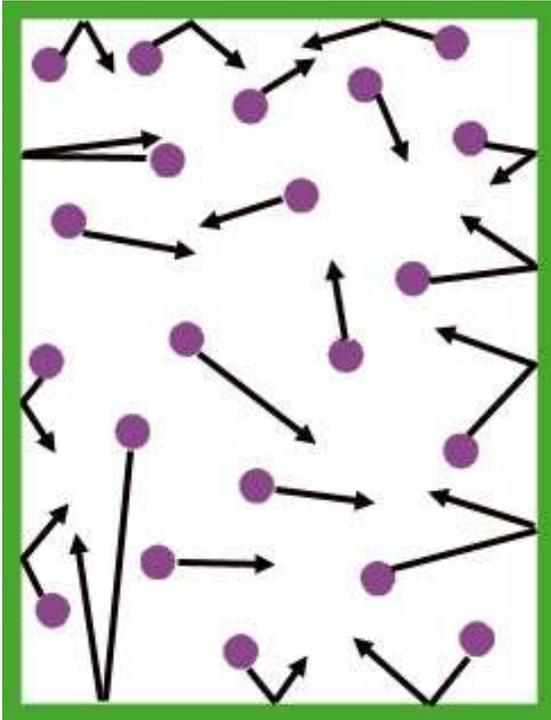
$$\text{Avec} \quad E_c = \frac{1}{2} m v^2 \quad v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

et vérifie la 2ème loi de Newton $\vec{F} = \frac{d(m\vec{v})}{dt}$

- Conservation de la quantité de mouvement totale :

$$\sum_{j=0}^N m \vec{v}_j \quad \text{doit être conservée lors de la transformation d'un système isolé.}$$

Théorie cinétique des gaz : hypothèses



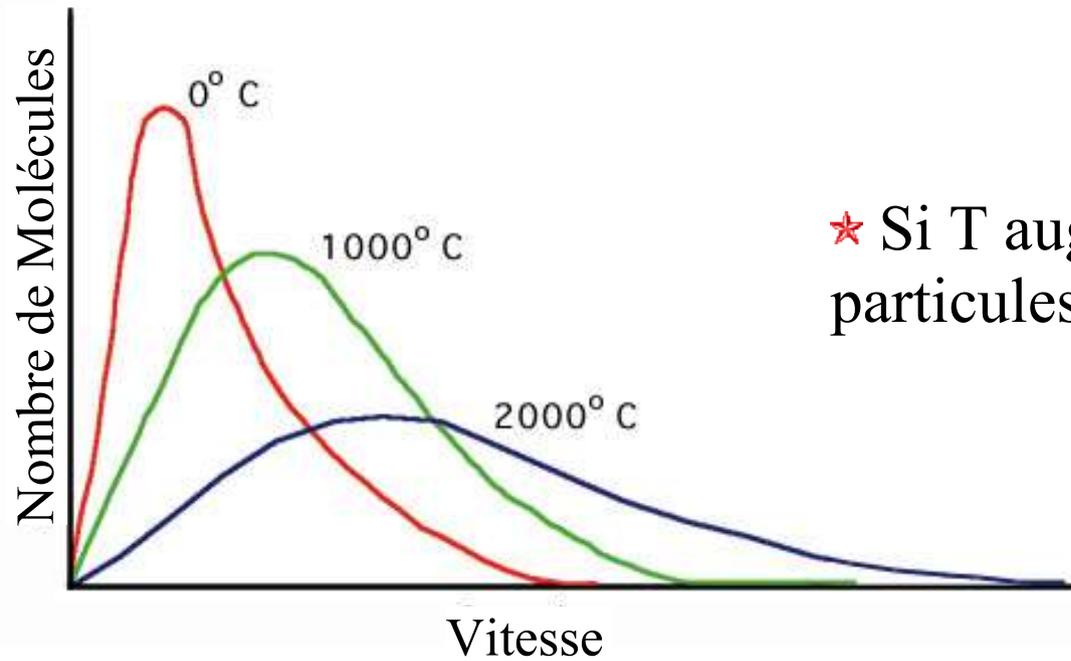
▪ **Hypothèse physiques du gaz parfait :**

On considère les atomes ou molécules comme des **points matériels, sans interaction**, sauf durant les chocs purement élastiques
(*conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement à chaque collision*)

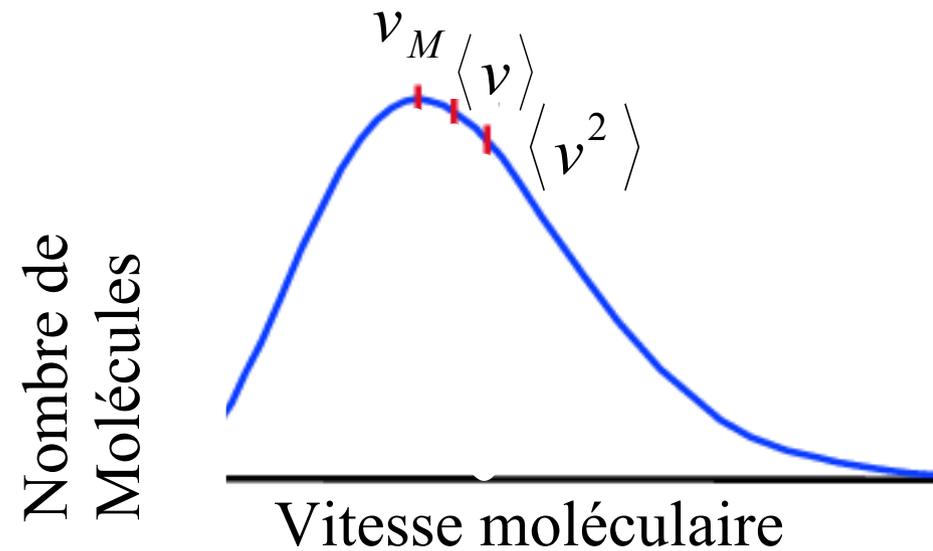
Très bon modèle pour les gaz dilués

- **Système isolé** : Paroi rigide, adiabatique, imperméable : N , V fixes.
- **Système homogène.**
- Toutes les particules ont la **même vitesse**. **Directions aléatoires**

Fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann



★ Si T augmente le nombre de particules rapides augmente aussi



Théorie cinétique des gaz : calcul de la pression

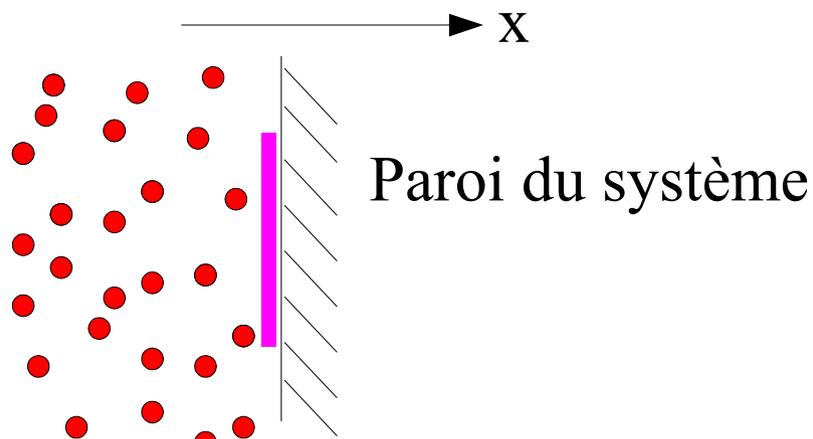
- **Origine physique** : résultat des très nombreux chocs des molécules sur les parois

$$p = \frac{F_{\perp}}{S} \quad \text{avec} \quad F_{\perp} = \frac{\Delta(M V_x)}{\Delta t}$$

F : celle exercée sur la surface
S : surface de la paroi du système

donc
$$P = \frac{\Delta(M V_x)}{S \Delta t}$$

Les chocs sur le capteur lui transmettent une vitesse \vec{V}

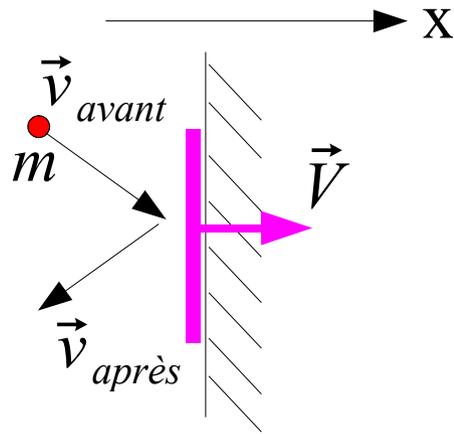


Capteur de surface S
et masse M placé en limite
du système

Pendant un temps Δt les chocs sur la paroi induisent une variation de sa quantité de mouvement suivant x: $\Delta(M V_x)$

Théorie cinétique des gaz : calcul de la pression

Considérons le résultat du choc d'**une seule particule**



Conservation de la quantité de mouvement :

$$(m \vec{v}_{avant}) + (M \vec{V}_{avant}) = (m \vec{v}_{après}) + (M \vec{V}_{après})$$

Chocs élastiques \Rightarrow $\left\{ \begin{array}{l} \|\vec{v}\| = \text{cte} \\ \text{Reflexion spéculaire} \end{array} \right.$

Projection sur l'axe x :

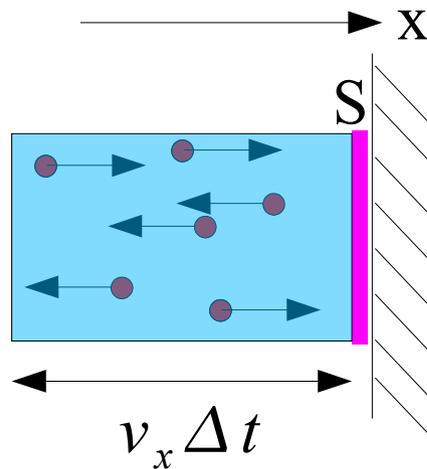
$$(m v_x) + (M V_x)_{avant} = (-m v_x) + (M V_x)_{après}$$

$$\rightarrow \Delta(M V_x) = (M V_x)_{après} - (M V_x)_{avant} = 2 m v_x$$

Théorie cinétique des gaz : calcul de la pression

Nombre de particules responsables d'un choc avec le capteur en un temps Δt

Si on considère seulement la composante x de la vitesse :



Les particules sont contenues dans un volume

$$S v_x \Delta t$$

Mais seulement 1 sur 2 va dans le bon sens et collisionne avec le capteur

Donc, le nombre de particules par unité de volume qui se déplacent dans le bon sens pour produire une collision :

$$\delta n = \frac{1}{2} \frac{N}{V}$$

Nombre de particules responsables d'un choc avec le capteur en un temps Δt :

$$\delta n S v_x \Delta t = \frac{1}{2} \frac{N}{V} S v_x \Delta t$$

Théorie cinétique des gaz : calcul de la pression

Quantité de mouvement

Donc, quantité de mouvement transmise au capteur par le gaz en Δt :

$$\Delta(MV_x) = \underbrace{2 m v_x}_{\text{Quantité de mouvement}} \underbrace{\frac{1}{2} \frac{N}{V} S v_x \Delta t}_{\text{Nombre de particules}} = \frac{N}{V} m S \Delta t v_x^2$$

*Quantité de mouvement
communiqué au capteur
par une particule*

*Nombre de particules
donnant lieu à un choc
en Δt :*

Généralisation à une distribution de vitesses :

$$\Delta(MV_x) = \frac{N}{V} m S \Delta t \langle v_x^2 \rangle \quad \text{avec } v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$
$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

Gaz isotrope : 3 direction de l'espace équivalentes $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$

$$\text{et donc } \langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle \quad \rightarrow \quad \Delta(MV_x) = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m S \Delta t \langle v^2 \rangle$$

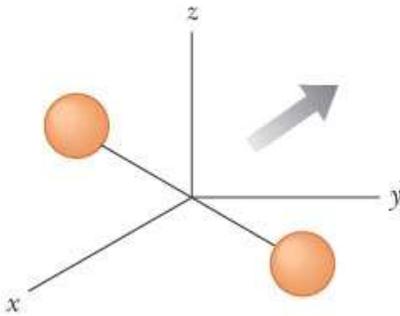
Théorie cinétique des gaz : calcul de la pression

$$\left. \begin{aligned} P &= \frac{\Delta(MV_x)}{S \Delta t} \\ \Delta(MV) &= \frac{1}{3} \frac{N}{V} m S \Delta t \langle v^2 \rangle \end{aligned} \right\} P = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \langle v^2 \rangle$$

- P est une variable macroscopique

$\langle v^2 \rangle$ est une variable microscopique

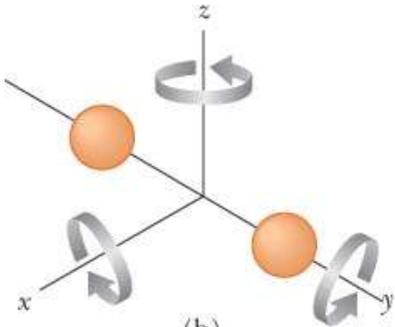
Degrés de liberté d'une molécule



(a)

Translation : $E_{translation} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$

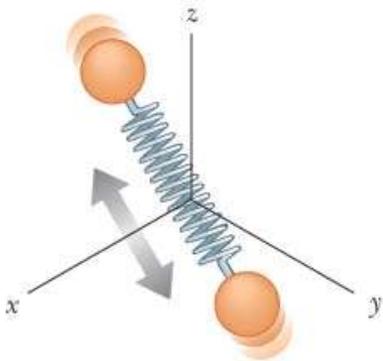
3 degrés de liberté possibles



(b)

Rotation : $E_{rotation} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} I \omega_x^2 + \frac{1}{2} I \omega_y^2 + \frac{1}{2} I \omega_z^2$

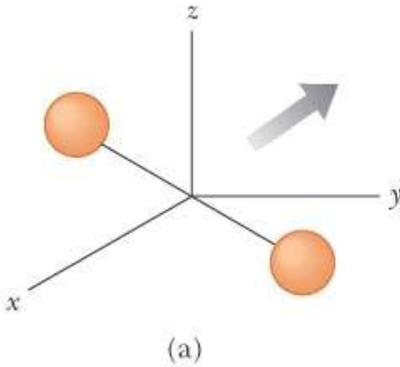
3 degrés de liberté possibles



Vibration : $E_{vibration} = E_{cinétique} + E_{potentielle}$

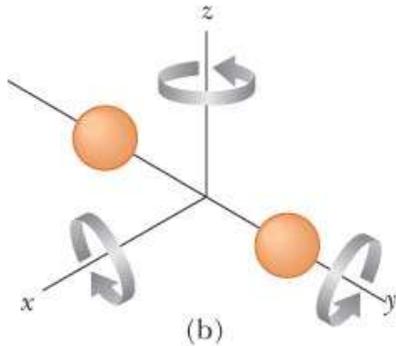
2 degrés de liberté possibles

Degrés de liberté d'une molécule



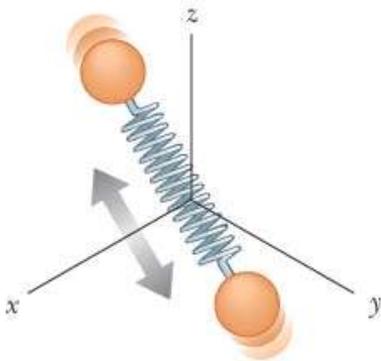
- **Gaz parfait monoatomique :**

- 3 degrés de liberté de translation
- 0 degrés de liberté de rotation
- 0 degrés de liberté de vibration

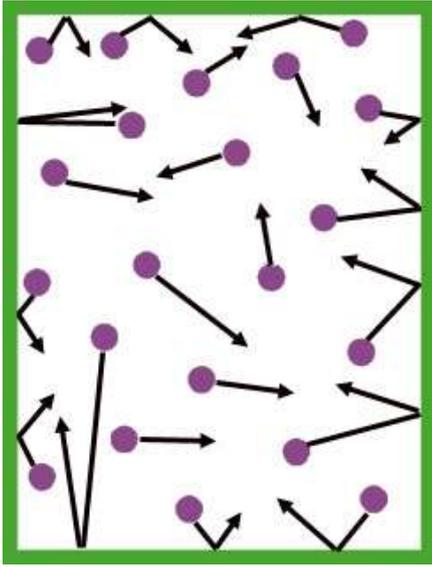


- **Gaz parfait diatomique :**

- 3 degrés de liberté de translation
- 2 degrés de liberté de rotation
- 2 degrés de liberté de vibration



Température et Energie



- Soit un gaz idéal contenu dans un cylindre à parois adiabatiques.

- Le mouvement des particules donne lieu à une pression :

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

- Si on laisse une paroi mobile, elle se déplacera par l'action de $P \Rightarrow$ on produit un travail, W

- W est une forme d'énergie \Rightarrow le gaz possède une **énergie interne**.

- Si on repète l'expérience à une $T \nearrow$, on observe $W \nearrow \Rightarrow$ Énergie interne \nearrow

Conclusion: $\langle v^2 \rangle$, et donc l'énergie cinétique moyenne des particules ($\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$) est proportionnelle à T .

Théoreme de l'équipartition de l'énergie

L'énergie cinétique moyenne des particules ($\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$) est proportionnelle à T.

Le théoreme d'équipartition précise cette conclusion :

L'énergie cinétique moyenne d'une molécule pour un degré de liberté est :

$$\frac{1}{2} k T$$

T : température en Kelvin

k : constante de Boltzmann

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

Equation d'état du gaz parfait

$$P = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \langle v^2 \rangle \quad \text{avec} \quad \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$$

Nous devons considerer 3 degrés de liberté, quelque soit la géometrie de la molécule :

$$\frac{1}{2} m v_x^2 = \frac{1}{2} m v_y^2 = \frac{1}{2} m v_z^2 = \frac{1}{2} kT$$

$$\text{donc} \quad \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = 3 \frac{1}{2} kT \quad \rightarrow \quad \langle v^2 \rangle = \frac{3 kT}{m}$$
$$P = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \langle v^2 \rangle \quad \left. \begin{array}{l} \phantom{P = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \langle v^2 \rangle} \\ P = \frac{N}{V} kT \end{array} \right\}$$

On préfère travailler avec des moles : $n = \frac{N}{N_A}$

$$\rightarrow P = \frac{N_A k n T}{V}$$
$$R \equiv N_A k = 8,314 \frac{J}{K}$$
$$PV = nRT$$