

Thermodynamique des gaz

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 1^{er} juillet 2020

Merci à Joachim Galiana et Anaïs Garnier pour leur précieuse aide.

Mots-clés : pression cinétique, température cinétique, vitesse quadratique moyenne, distribution de Maxwell-Boltzmann, distribution de vitesses.

Niveau : L3

Pré-requis :

- Thermodynamique physique (équation d'état des gaz parfaits, définition de la pression cinétique) [L1]
- Lois de Newton en mécanique [TS]
- Energies cinétique, d'interaction, ... [L1]
- Introduction à la thermodynamique statistique (discernabilité, entropie) [L3]
- Mathématiques : calcul d'une valeur moyenne, fonction gaussienne [L2]
- Programmation en Python pour le TP (tracé de plusieurs courbes sur un même graphique) [licence]

Bibliographie :

- Taillet, *Dictionnaire de physique* [Niveau : **]
- Salamito, *Physique tout-en-un PCSI* [Niveau : *]
- Cours "Thermodynamique des gaz parfaits" d'E. Parizot, univ. Paris 7 [Niveau : **]
- Cours "Statistique de Maxwell-Boltzmann", bouquins.isabelle.free.fr [Niveau : ***]
- Atkins, *Chimie physique*, chap. 20 [Niveau : **]

Plan proposé

I - Equation d'état des gaz parfaits	1
A/ Pression cinétique	1
B/ Vitesse quadratique moyenne	2
II - Distribution des vitesses au sein d'un gaz parfait	3
A/ Distribution de Maxwell-Boltzmann	3
B/ Evolution de la distribution des vitesses	3

Introduction pédagogique

Le cours s'inscrit dans une séquence pédagogique sur la thermodynamique statistique, en particulier les applications en chimie (théorie de l'état de transition, modélisations du solvant, du repliement des polymères...). Il est placé en L3 car les élèves commencent à souhaiter se spécialiser dans divers domaines. On leur donne donc un bagage important en physique s'ils souhaitent s'orienter vers la chimie physique pour le Master.

La thermodynamique des gaz a déjà en partie été traitée en L1, mais on y revient pour définir de nouveaux concepts qui seront utiles pour la suite.

Difficultés :

- définition du système pour la détermination de la pression cinétique ;
- lien entre nombre de molécules d'énergie ϵ_i et distribution de vitesses.

Exemples de TD : détermination de distributions de MB dans des cas simples (niveaux d'énergie discrets), calcul de T , P ou u à partir de données...

Exemples de TP : modélisation de la distribution de vitesses à l'aide de Python.

Introduction

Définition – Gaz : état dilué de la matière dans lequel les interactions entre composants ne sont pas suffisantes pour faire apparaître une organisation, même locale.

On se focalise sur les **gaz parfaits**, gaz dont les constituants interagissent si peu entre-eux que l'on peut considérer que l'énergie d'interaction est négligeable devant l'énergie cinétique. On peut de plus considérer les molécules comme ponctuelles.

Ces gaz sont caractérisés par une pression, une température, un volume et une quantité de matière, reliés par l'équation d'état des gaz parfaits. Nous allons voir dans ce cours comment retrouver cette équation.

Objectifs – Définir la pression cinétique et la vitesse quadratique moyenne d'un gaz.

Retrouver la loi des gaz parfaits.

Connaître l'allure de la distribution de vitesses dans un gaz parfait.

I - Equation d'état des gaz parfaits

| **Source** – Salamito (p. 829).

A/ Pression cinétique

La pression d'un gaz peut être considérée comme résultante des forces pressantes exercée par le gaz sur la paroi qui le contient. On appelle ce modèle la **théorie cinétique des gaz**.

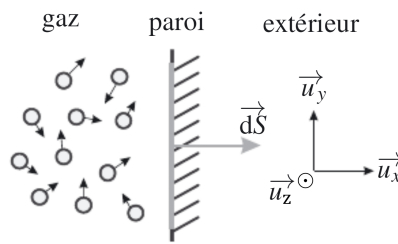


Figure 1 – Schéma de la situation (Source : Salamito (p. 829)).

Les hypothèses de travail sont les suivantes :

- les molécules ont toutes une vitesse de norme u ;
- le milieu est isotrope ;
- les vitesses des molécules sont dirigées selon les axes \vec{u}_x , \vec{u}_y ou \vec{u}_z ;
- les chocs sur la paroi sont élastiques ;
- le gaz est constitué d'un seul type de molécules, de densité molaire n^* uniforme.

Le calcul amène à la définition de la **pression cinétique** :

$$p = \frac{1}{3}n^*mu^2. \tag{1}$$

B/ Vitesse quadratique moyenne

On considère un gaz monoatomique. On peut considérer que l'énergie cinétique d'une molécule s'exprime :

$$\langle e_c \rangle = \frac{3}{2}k_B T \tag{2}$$

La température cinétique T mesure l'**agitation thermique** des molécules.

On peut aussi écrire l'énergie cinétique comme :

$$\langle e_c \rangle = \frac{1}{2}mu^2. \tag{3}$$

On définit alors la **vitesse quadratique moyenne** :

$$u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \tag{4}$$

Cette expression est aussi valable pour les molécules polyatomiques.

Ordre de grandeur – Pour le dioxygène, la vitesse quadratique moyenne s'écrit :

$$u(\text{O}_2) = \sqrt{\frac{3RT}{M(\text{O}_2)}} \tag{5}$$

A 298 K, on a $u(\text{O}_2) = 482$ m/s.

Si on fait le lien avec l'équation 1 définissant la pression cinétique, on aboutit à l'**équation d'état des gaz parfaits** :

$$pV = nRT \tag{6}$$

Cependant, l'hypothèse que toutes les molécules ont la même vitesse en norme est très forte. En réalité ce n'est pas le cas : les molécules de gaz suivent une distribution de vitesses que l'on va présenter dans la partie suivante.

II - Distribution des vitesses au sein d'un gaz parfait

A/ Distribution de Maxwell-Boltzmann

La distribution de Maxwell-Boltzmann décrit un ensemble de particules identiques mais discernables à l'équilibre thermodynamique et à température fixée. Elle donne ainsi l'expression du nombre de molécules possédant l'énergie ϵ_i :

$$N(\epsilon_i) = g_i \frac{N}{Z} e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}} \quad (7)$$

où g_i est la **dégénérescence** (le nombre d'états différents d'énergie ϵ_i), Z la **fonction de partition**, sorte de facteur de normalisation, et l'exponentielle est appelée **facteur de Boltzmann**.

On peut également poser que la probabilité qu'une molécule ait l'énergie ϵ_i est :

$$\mathcal{P}(\epsilon_i) = \frac{N(\epsilon_i)}{N} = \frac{g_i}{Z} e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}} \quad (8)$$

La distribution de Maxwell-Boltzmann permet notamment de modéliser les gaz parfaits.

B/ Evolution de la distribution des vitesses

La distribution des vitesses d'un gaz parfait est une distribution de Maxwell-Boltzmann. On peut considérer que le nombre de molécules possédant une vitesse de norme v correspond au nombre de molécules d'énergie cinétique $e_c = \frac{1}{2}mv^2$.

Alors, on peut montrer que la probabilité qu'une molécule ait la vitesse v dans un gaz parfait vaut :

$$\mathcal{P}(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \quad (9)$$

| **Démonstration** – Atkins (p. 749).

La distribution de vitesse est ainsi décrite par une fonction gaussienne d'écart-type $\sigma = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$.

| **Script Python** – Influence de la température et de la nature du gaz sur la distribution de vitesses.

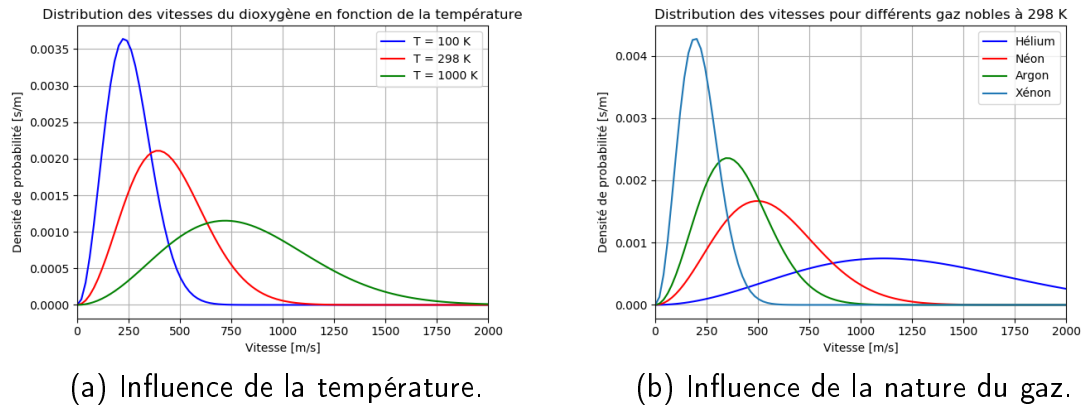


Figure 2 – Tracé des distributions de vitesses par le script Python.

A partir de l'expression de la distribution de vitesse, on peut calculer l'énergie cinétique des molécules :

$$\langle e_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \int_0^{+\infty} v^2 \mathcal{P}(v) dv \quad (10)$$

C'est ainsi que l'on trouve le résultat admis dans la sous-partie I-B/ :

$$\langle e_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (11)$$

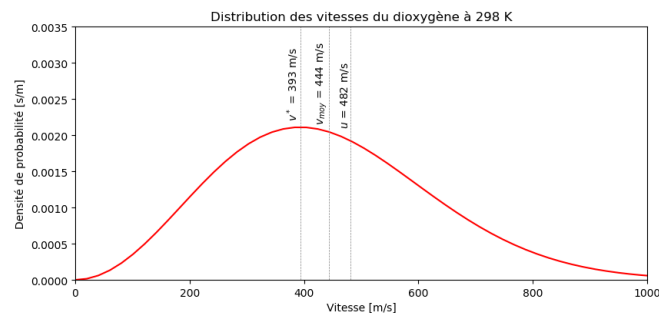
On peut également calculer la vitesse la plus probable v^* (correspondant au maximum de la courbe) et la vitesse moyenne \bar{v} (voir dans le Atkins (p. 750)) :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} ; v^* = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (12)$$

On a toujours :

$$v^* < \bar{v} < u \quad (13)$$

Script Python – Visualisation des différentes vitesses du dioxygène à 298 K ($v_{moy} = \bar{v}$).



Conclusion

On peut retrouver l'équation d'état des gaz parfaits en définissant la pression cinétique du gaz comme résultante des forces de pression qu'il exerce sur la paroi qui le contient et la vitesse quadratique moyenne des molécules à partir de l'agitation thermique.

L'hypothèse qui avait été faite en L1 sur les vitesses est abusive : elle n'est pas du tout constante dans le gaz mais suit une distribution de Maxwell-Boltzmann. Elle a donc une forme de gaussienne. Néanmoins, elle permet de retrouver le bon comportement du gaz parfait. Ce modèle simplifié est donc une bonne introduction à la thermodynamique des gaz.