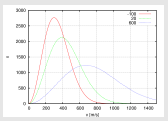
Thermodynamique
Chapitre 1 (suite)

Modélisation microscopique d'un gaz

IV Retour sur le gaz parfait : modélisation microscopique

1- Distribution des vitesses

v_1, v_2, ...



2- Température cinétique

$$\frac{1}{2}mu^2 = \langle e_c \rangle = \frac{3}{2}k_B T$$

(u vitesse quadratique moyenne)

3- Énergie interne (cas monoatomique)

démonstration de $U = \frac{3}{2}nRT$

Ce qu'il faut savoir et savoir faire

(cours : IV)

- ▶1 Qu'est-ce que le "libre parcours moyen" dans un gaz ?
- ▶2 Calculer l'ordre de grandeur de la vitesse quadratique moyenne dans un gaz parfait. → **EC4**
- ▶3 Exprimer l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique (via l'interprétation microscopique de T). → **EC4**

Exercice C4 – Modèle cinétique du gaz parfait

On considère un gaz d'argon, que l'on décrit par le modèle du gaz parfait. On rappelle le lien entre l'énergie cinétique moyenne d'un atome du gaz, $\langle e_c \rangle$, et la température T : $\langle e_c \rangle = \frac{3}{2}k_B T$. Par ailleurs, la vitesse quadratique moyenne u des atomes du gaz est définie via $u^2 = \langle v^2 \rangle$. On rappelle que $R = N_A k_B$.

1 - Donner l'expression de la vitesse u en fonction de T, de la masse molaire M_{Ar} et de la constante des gaz parfaits. Que vaut-elle en ordre de grandeur pour une température ordinaire ?

2 - Démontrer l'expression qui donne l'énergie interne de n moles de ce gaz en fonction de la température.

On donne la masse molaire $M_{\text{Ar}} = 40\,\text{g/mol}$, la constante des gaz parfaits $R = 8{,}31\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Correction :

1 - Voir démo du cours. On a : $\frac{3}{2}k_B T = \langle e_c \rangle = \frac{1}{2}mu^2$ d'où $u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3k_B N_A T}{M}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

2 - Idem, voir cours.

IV – Retour sur le gaz parfait : modélisation microscopique

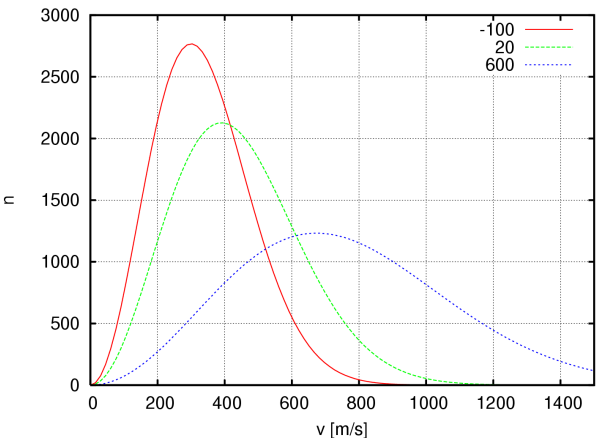
Nous pouvons justifier les conséquences du modèle du gaz parfait en sortant de la théorie de la thermodynamique, et en utilisant la théorie cinétique des gaz. Cette dernière consiste à étudier le gaz comme un ensemble de particules. Elle définit ses propres grandeurs, dont la température cinétique.

1 – Distribution des vitesses

Dans un gaz, les molécules n'ont pas toutes la même vitesse. Les vitesses $\vec{v}_1$, $\vec{v}_2$, ..., $\vec{v}_N$ des N molécules du gaz suivent une certaine distribution.

Cette distribution est homogène (à chaque endroit du gaz, c'est la même) et isotrope (la distribution de la composante selon x est la même que celle selon y ou selon z, et sa moyenne est nulle car autant de particules vont dans un sens que dans l'autre).

Ci-contre distribution de $\|\vec{v}\|$ pour du dioxygène à $-100\,°\text{C}$, $20\,°\text{C}$ et $600\,°\text{C}$.



À l'équilibre thermodynamique, cette distribution de vitesse dépend uniquement de la température T du gaz.
Ce sont les collisions qui sont responsables de ceci : elles permettent un échange d'énergie permanent entre les molécules, qui mène toujours à la même distribution.

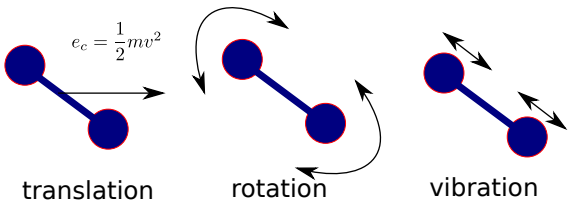
Libre parcours moyen

On parle de **libre parcours moyen** pour désigner la distance parcourue par une molécule entre deux collisions. Il est d'environ 100 nm dans des conditions ambiantes.

2 – Température cinétique

Les constituants du gaz sont des molécules ou des atomes.

Dans le cas des molécules, leur énergie comprend trois contributions →



- **Température :** elle est proportionnelle à l'énergie cinétique de translation des constituants du gaz.

Lien entre $\langle e_c \rangle$ et T

En moyenne, l'énergie cinétique de translation **d'une** molécule ou atome du gaz est (relation admise) (gaz monoatomique ou non)

$$\boxed{\langle e_c \rangle = \frac{3}{2} k_\mathrm{B} T,} \qquad (1)$$

avec $k_\mathrm{B} = 1.38 \times 10^{-23}\,\mathrm{J \cdot K^{-1}}$ la constante de Boltzmann et $\langle\rangle$ signifiant "valeur moyenne".

Cette moyenne est prise sur un grand nombre N de molécules ou d'atomes : $\langle e_c \rangle = \dfrac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \dfrac{1}{2} m v_i^2$ (avec i qui sert à numéroter les molécules ou atomes).

$\rightsquigarrow_4$ Par exemple, que vaut $\langle \vec{v} \rangle$ dans un gaz globalement au repos ?

$\vec{0}$

Remarque : la relation 1 est en fait une définition de ce que l'on appelle la **température cinétique** du gaz (nous admettons qu'elle coïncide avec la température de la théorie de la thermodynamique).

- **Vitesse quadratique moyenne :** notée u, cette vitesse est définie comme l'écart-type de la distribution de vitesse :

$$u^2 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} v_i^2.$$

La somme à droite est en fait aussi la moyenne de v^2, et donc on a $u^2 = \langle v^2 \rangle$.

Lien entre $\langle e_c \rangle$ et u

On a $\boxed{\langle e_c \rangle = \dfrac{1}{2} m u^2.}$

$\rightsquigarrow_5$ Démontrer la relation ci-dessus.

$$\langle e_c \rangle = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2} m \times \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} v_i^2 = \frac{1}{2} m u^2.$$

$\rightsquigarrow_6$ Évaluer l'ordre de grandeur de la vitesse quadratique moyenne des molécules de l'air à température ambiante. On donne $R = N_A k_B = 8{,}31\,\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$ et la masse molaire de l'air $M = 29\,\mathrm{g/mol}$.

$\frac{1}{2} m u^2 = \langle e_c \rangle = \frac{3}{2} k_\mathrm{B} T$, d'où

$$u = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3 k_B N_A T}{M}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

A.N. : $u = \sqrt{\dfrac{3 \times 8{,}31 \times 300}{29 \times 10^{-3}}} = 508\,\mathrm{m/s} = 1828\,\mathrm{km/h}.$

Remarque : on comprend donc pourquoi la température T est toujours positive, et pourquoi on ne peut pas descendre en dessous de 0 K : cela correspond à des particules toutes immobiles.

Conséquence : équation d'état des gaz parfaits

Sous les hypothèses du gaz parfait, la théorie cinétique permet de démontrer la fameuse relation $pV = nRT$. (admis)

3 – Énergie interne

a/ Vocabulaire

- **Gaz monoatomique :** les constituants du gaz sont des atomes (ex : $He_{(g)}$ ou $Ar_{(g)}$).
- **Gaz polyatomique :** les constituants du gaz sont des molécules (ex : $CH_{4\,(g)}$ ou $H_2O_{(g)}$).
  Sous-cas : **gaz diatomique,** comme $O_{2\,(g)}$, $H_{2\,(g)}$, etc. → l'air est ≃ un mélange de gaz diatomiques.

b/ Cas monoatomique

On considère un gaz parfait monoatomique

L'énergie interne est l'énergie totale contenue dans le système, dans le référentiel $\mathcal{R}^*$ dans lequel il n'a pas de mouvement d'ensemble. C'est la somme de :

- l'énergie cinétique de translation des constituants du gaz : pour N constituants, $N \times \langle e_c \rangle = N \times \frac{3}{2} k_B T$
- l'énergie de vibration ou de rotation des molécules $\xrightarrow[\text{gaz monoatomique}]{}$ nulle
- l'énergie potentielle d'interaction entre les atomes ou molécules $\xrightarrow[\text{gaz parfait}]{}$ nulle

$$\text{Donc en général : } U = E_{\text{cin,translation}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{p,int}}.$$

$\rightsquigarrow_7$ Simplifier l'expression ci-dessus dans le cas du modèle du gaz parfait monoatomique.

$U = E_{\text{cin,translation}}$

$\rightsquigarrow_8$ À partir de ceci et de la formule liant énergie cinétique moyenne par particule et T, démontrer l'expression de l'énergie interne en fonction de T pour n moles de gaz parfait monoatomique, puis de U_m (énergie interne molaire). On utilisera le fait que $R = N_A k_B$.

On a donc $U = E_{\text{cin,trans}} = N \times \langle e_c \rangle$.

On remplace $\langle e_c \rangle$ par $\frac{3}{2} k_B T$, et N par $n \times N_A$, pour obtenir

$$U = n N_A \frac{3}{2} k_B T, \quad \text{soit} \quad U = \frac{3}{2} nRT \quad \text{et} \quad \boxed{U_m = \frac{3}{2} RT.}$$

⇒ On a bien démontré que U_m ne dépend que de T (alors que dans le cas général une grandeur intensive comme U_m dépend de deux grandeurs intensives : $U_m = U_m(T,V_m)$ par exemple).

$\rightsquigarrow_9$ Quelle est l'expression de la capacité thermique molaire à volume constant du gaz parfait monoatomique ?

On a $C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} nR$, et donc $C_{V,m} = \frac{3}{2} R = 12{,}5\,\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

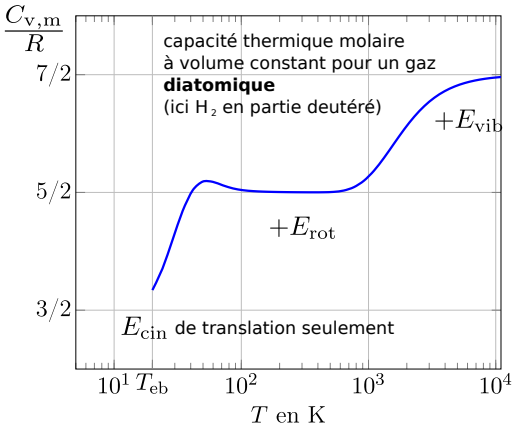
b/ Cas non monoatomique

Remarque : cas du gaz parfait non monoatomique (pas à connaître) :

Les termes $E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$ ne sont pas nuls. On a donc $U_m \neq \frac{3}{2} RT$.

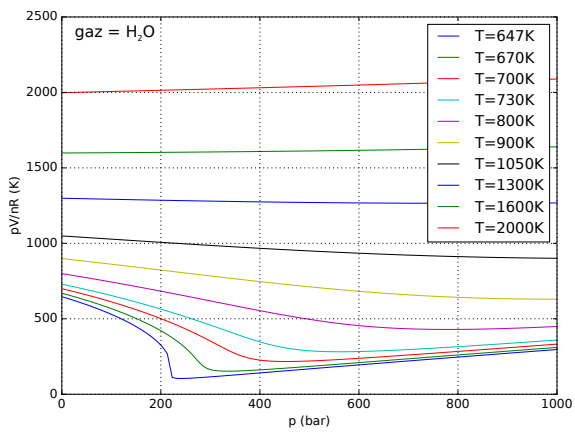
Néanmoins, U_m dépend toujours uniquement de T : $U_m = U_m(T)$.

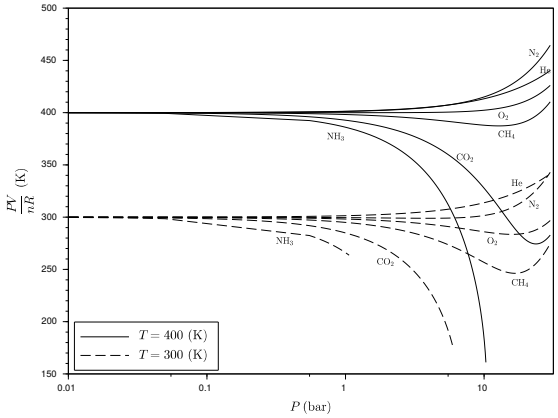
Quant à C_V, sa valeur n'est plus constante. On constate toutefois (graphe ci-contre) qu'elle reste constante sur de larges plages de températures.



Pour s'entraîner sur le modèle cinétique du gaz parfait : **EC4**.

4/ Limites du modèle gaz parfait : comparaison avec un gaz réel





Tracés expérimentaux du rapport pV/nR en fonction de p pour des gaz différents, pour différentes températures constantes.

$\rightsquigarrow_{10}$ Que prévoit le modèle du gaz parfait pour le rapport pV/nR, lorsque la température est maintenue constante ? Ceci est-il vérifié sur les courbes expérimentales ci-dessus ? Dans quel domaine de pressions ou températures ?

Le modèle prévoit $pV/nR = T$ constant. On voit que c'est le cas uniquement à T assez élevée, ou à p assez faible.

Interprétation :

- À haute pression les constituants sont proches les uns des autres, et donc leur taille n'est plus petite devant la distance entre constituants et ils interagissent à courte distance.
- À basse température, l'énergie cinétique des molécules est faible et les interactions entre elles ne sont plus négligeables.

Validité du modèle du GP

Conclusion à retenir : le modèle du gaz parfait est valide à faible pression et haute température.

Nous serons plus précis dans le chapitre 4 ($T \gg T_c$ et $p \ll p_c$).

Remarque (pas à connaître) : si le modèle des gaz parfaits ne convient plus, on peut en utiliser d'autres plus élaborés, comme celui de Van der Waals :

$$\text{équation d'état : } \left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT, \quad \text{et} \quad \text{énergie interne molaire (monoatomique) : } U_m = \frac{3}{2}RT - \frac{a}{V_m},$$

avec a et b des constantes qui dépendent du gaz. Dans ce modèle on a $\Delta U = C_V \Delta T - na\Delta(1/V_m)$.

$\rightarrow$ Ceci montre bien qu'en général U_m ne dépend pas que de T, puisqu'ici $U_m = U_m(T,V_m)$, et aussi qu'on n'a pas toujours $\Delta U = C_V \Delta T$.