

Le gaz parfait

Marie-Paule Bassez

<http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb>

1. La théorie cinétique des gaz

1.1 Hypothèses de la théorie cinétique des gaz

Dans un gaz idéal

- Les atomes ou molécules du gaz sont considérés comme des **points matériels**, des molécules monoatomiques, et les forces intermoléculaires sont négligeables.
- Tous les atomes ou molécules ou particules se déplacent dans des **directions aléatoires**. Le **gaz** est supposé **isotrope** (pas de direction privilégiée, isotropie des vitesses) et les $\langle v_x^2 \rangle$ selon les axes x, y et z sont les mêmes: $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$.

v_x = composante de la vitesse v, d'une molécule i, selon l'axe x.

$\langle v^2 \rangle$ = moyenne du carré des vitesses v, des molécules du gaz = $(1/N) \sum_i^N v_i^2$.

- Les **collisions** sont considérées "**élastiques**": il y a conservation de l'énergie translationnelle des molécules et aucun mode interne de mouvement n'est excité.

Rem: un gaz réel se comporte comme un gaz idéal ou parfait lorsqu'il est dilué, c.a.d. pour $P < 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \simeq 1 \text{ atm}$.

1.2 Calcul de la pression

Soit un gaz idéal contenu dans une enceinte à parois adiabatiques.

Le concept de pression a été défini pour la 1ère fois par Daniel Bernoulli en 1738: "c'est une conséquence des collisions des molécules contre les parois".

En considérant cette définition, un gaz idéal et les quantités de mouvement des molécules ou particules, $p = mv$, la pression cinétique s'exprime par:

$$P = (1/3) (N/V) m \langle v^2 \rangle$$

N = nombre total de molécules

N/V = densité volumique de molécules

$\langle v^2 \rangle$ = moyenne du carré des vitesses des molécules

V = volume de l'enceinte

m = masse d'une molécule

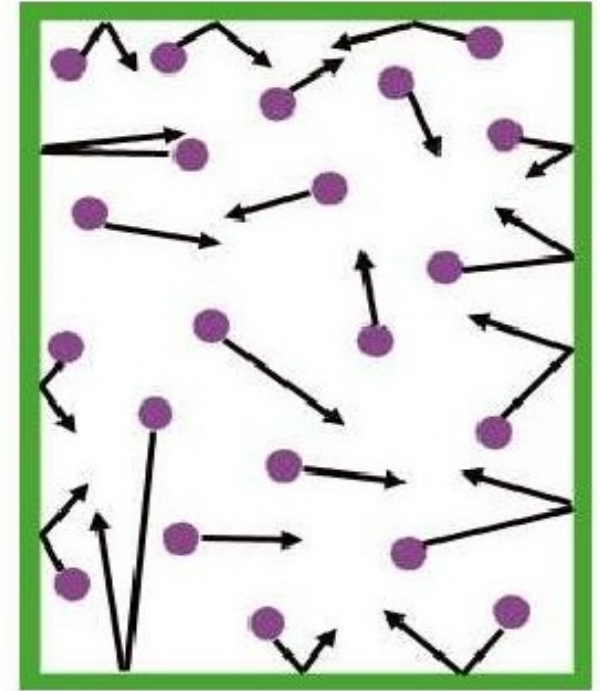


Fig. Gaz contenu dans une enceinte

1.3 Calcul de la température

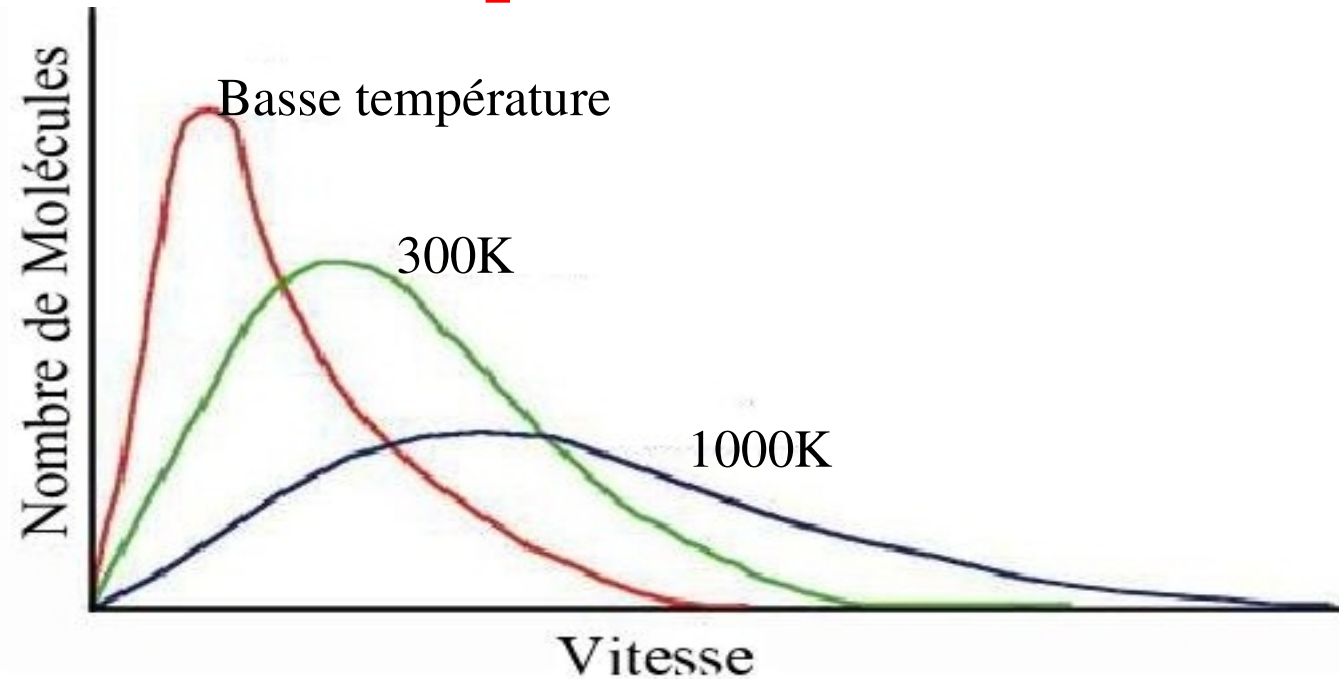


Fig. Distribution de Maxwell des vitesses (1859)

La distribution des vitesses s'élargit quand $T \uparrow$.

La température cinétique T d'un gaz idéal est donc une mesure de l'énergie cinétique moy des molécules: $\langle E_c \rangle = (1/2) m \langle v^2 \rangle$ pour 1 molécule

Théorème de l'équipartition de l'énergie

Il relie la température d'un système macroscopique à l'énergie cinétique moyenne des molécules (niveau microscopique) par l'équation:

$$\langle E_c \rangle = (1/2) \cdot k_B T \quad \text{pour une molécule}$$

C'est l'énergie cinétique moyenne associée à un degré de liberté et

$$k_B = \text{constante de Boltzmann} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} .$$

Le **nombre de degrés de liberté** est le nombre de directions dans lesquelles un système peut se déplacer. Ex: 3 pour un point dans l'espace (x,y,z).

De même il existe 3 degrés de liberté, pour une molécule qui possède une énergie de translation, sans considérer les degrés de liberté internes tels la rotation ou la vibration, c.a.d. pour une molécule monoatomique ou représentée par un point. Chaque direction de translation ou degré de liberté, contribue à l'énergie cinétique pour $(1/2)kT$. Donc : $\langle E_c \rangle = (3/2).k.T$ pour une molécule.

$$\langle E_c \rangle = (1/2) m \langle v^2 \rangle = (3/2) k.T \quad \text{et} \quad \langle v^2 \rangle = 3kT/m$$

$$\text{(pour N molécules : } \langle E_c \rangle = (1/2).N. m. \langle v^2 \rangle = (3/2).N. k.T)$$

1.4 Equation d'état des gaz parfaits

$$P = (1/3) (N/V) m \langle v^2 \rangle \quad P = (1/3) (N/V) m.3.k.T/m = (N/V) k.T$$

$$n = N/N_A = \text{nbre de molécules en moles} \quad (N_A = \text{nbre d'Avogadro}) \quad P = (nN_A kT)/V$$

$$\text{et } N_A k = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} = \mathbf{8,314 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = R = \text{cte des g.p.}}$$

$$PV = nRT$$

$$\text{et } E_c = (3/2) N_A kT = (3/2) RT \text{ pour une mole}$$

2. Les lois expérimentales

Les lois empiriques expérimentales sont retrouvées à partir de la loi des gaz parfaits:

- **La loi de Boyle-Mariotte** (1660) **$PV = k$** **$V = k/P$** à **T et n cts**

Boyle (irlandais) et Mariotte (français) ont expérimenté sur les gaz.

- **La loi de Charles** (1795) **$V = bT$** **$V = bT$** à **P et n cts**

(français) à P ct, V est directement proportionnel à T. (pas publié)

(variante: **$P = cT$** à **V et n cts**)

- **La loi de Gay-Lussac** (franç.1802) **$V = bT$** ou **$V/T = cte$** à **P et n cts**

et plutôt loi de Charles:

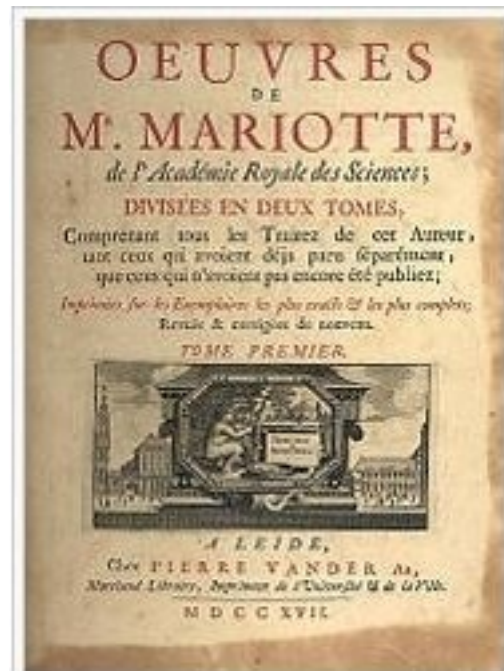
$$P = cT$$

- **La loi d'Avogadro** (italien 1811) **$V = an$** **$V = an$** à **T et P cts**

(italien 1811): postulat: des volumes de gaz égaux à même T et P contiennent la même quantité de matière (en moles).



Robert Boyle irlandais 1664
1627-1691
et sa pompe à air



L'abbé Edme Mariotte
français ~1620-1684
oeuvres de 1717



Jacques Alexandre Charles
1820 français 1746-1823



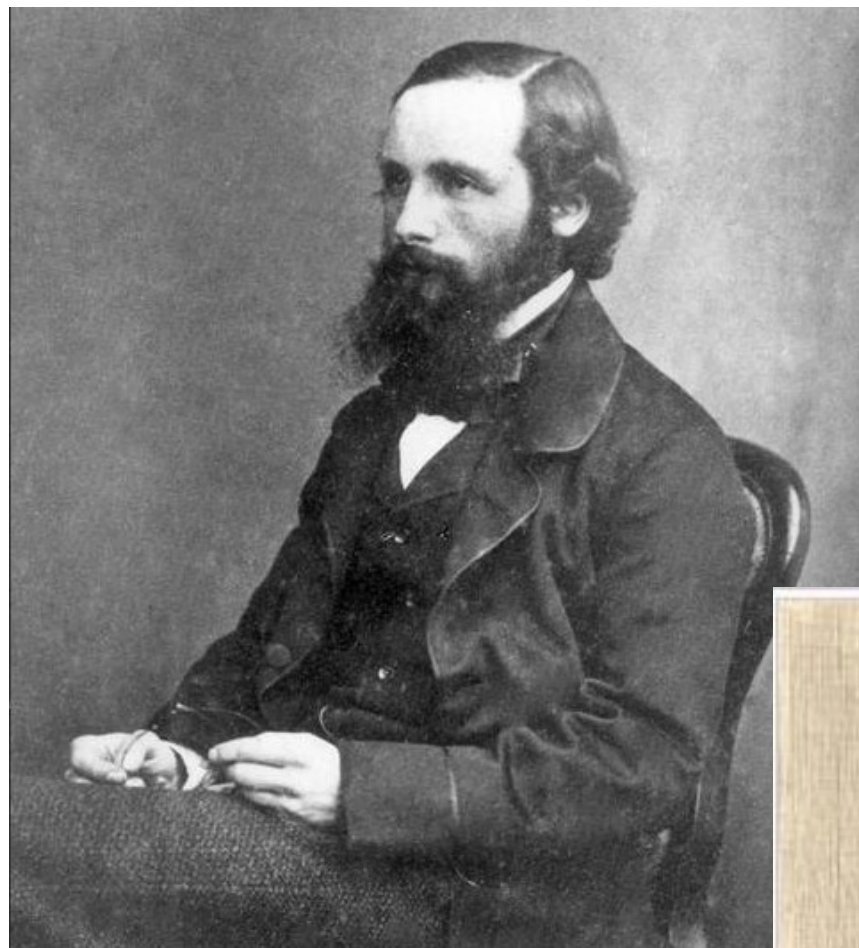
Louis Joseph Gay-Lussac 1802
1778-1850



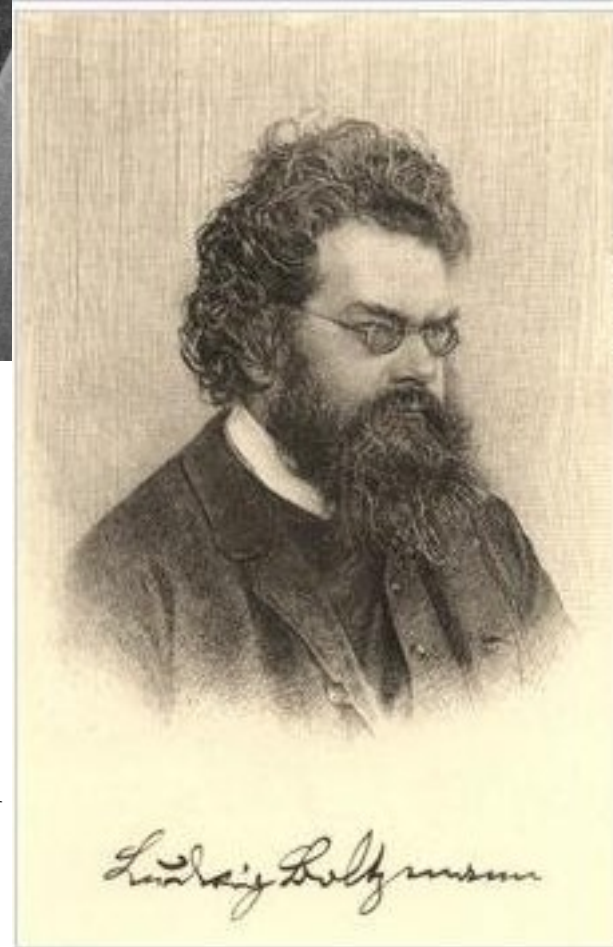
Amadeo Avogadro italien
1776-1856



Daniel Bernoulli suisse
1700-1782



James Clerk Maxwell écossais
~30 ans 1831-1879



Ludwig Boltzmann autrichien
1844-1906