

Modèle cinétique du gaz parfait - Gaz réels et phases condensées

I. Modèle cinétique du gaz parfait monoatomique

Il s'agit dans cette première partie d'interpréter physiquement les notions macroscopiques de température et de pression à l'aide d'une modélisation du gaz parfait au niveau microscopique.

1. Le modèle cinétique du gaz parfait

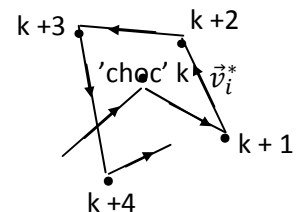
a. Le chaos moléculaire

Les molécules de gaz se déplacent librement dans tout le volume qui leur est offert et subissent des chocs (molécule-molécule ou molécule-paroi) qui modifient leur trajectoire : c'est l'**agitation moléculaire**.

D'après des observations expérimentales (mouvement brownien par exemple), la trajectoire d'une molécule traduit une marche au hasard (mouvement aléatoire) : c'est l'hypothèse du **chaos moléculaire**.

On note :

- \vec{v}_i la vitesse instantanée d'une molécule A_i de gaz dans le référentiel d'étude (terrestre par exemple).
- \vec{v}_i^* la vitesse d'agitation de A_i dans le référentiel du système étudié (le gaz).



D'après la loi de composition des vitesses : $\vec{v}_i = \vec{v}_i^* + \vec{v}_e$ où \vec{v}_e représente la vitesse d'entraînement du référentiel associé au système étudié par rapport au référentiel d'étude (vitesse d'ensemble du système).

On suppose **le gaz au repos** : $\vec{v}_e = \vec{0}$ soit $\vec{v}_i = \vec{v}_i^*$.

A l'échelle moléculaire, la matière est discontinue et il faut donc raisonner en valeur moyenne (thermodynamique statistique).

On définit donc :

- une moyenne temporelle de la vitesse d'une molécule pendant un intervalle de temps Δt correspondant à un nombre k de chocs : $\langle \vec{v} \rangle_T = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \vec{v}_i$ que l'on peut aussi écrire si \vec{v}_i est continue $\langle \vec{v} \rangle_T = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} \vec{v}_i(t') dt'$.
- une moyenne spatiale des vitesses d'un ensemble de N molécules du gaz à un instant donné t : $\langle \vec{v} \rangle_S = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i$

Pour un nombre de chocs et de molécules suffisamment grand on constate que la moyenne temporelle est confondue avec la moyenne spatiale (hypothèse ergodique) : $\langle \vec{v} \rangle_T = \langle \vec{v} \rangle_S$. On dit que le gaz est en équilibre statistique.

b. Distribution des vitesses homogène, isotrope et stationnaire – vitesse quadratique moyenne

- Du fait de l'équilibre statistique du gaz, la valeur moyenne de la vitesse est **indépendante du temps**. La distribution des vitesses est alors **stationnaire (ou permanente)**.
- De part les mouvements incessants des molécules, le gaz est homogène (densité moléculaire n^* uniforme). La distribution des vitesses est alors homogène.
- Le mouvement aléatoire des molécules suppose que **toutes les directions de l'espace sont équivalentes**. La distribution des vitesses est alors **isotrope**.

Par conséquent, $\langle \vec{v} \rangle_T = \langle \vec{v} \rangle_S = \langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$. Puisque la moyenne du vecteur vitesse est nulle, il nous faut introduire une nouvelle grandeur : la **vitesse quadratique moyenne** $u = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ avec $\langle v^2 \rangle = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} v_i^2(t') dt' = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2$.

Expression dans la base cartésienne $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$: $\vec{v} = v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y + v_z \vec{e}_z$

$$\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0 \quad \text{et} \quad \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} u^2$$

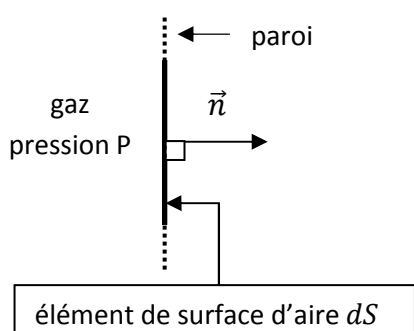
c. Modèle du gaz parfait monoatomique

Le modèle du gaz parfait monoatomique est défini par trois hypothèses :

- les **molécules du gaz sont supposées ponctuelles**.
- les **interactions à distance entre molécules sont négligées**. Les seules interactions prises en compte sont des interactions de contact lors des **chocs** qui seront supposés **élastiques** (sans perte d'énergie cinétique).
- la **distribution des vitesses est homogène, isotrope et stationnaire** (conséquence du chaos moléculaire).

2. Interprétation cinétique de la pression

a. Origine de la pression



Macroscopiquement la pression est définie à partir de la force normale exercée par le gaz par unité de surface de la paroi qui le délimite.

Le gaz exerce sur l'élément de surface dS la force pressante :

$$\vec{dF} = P dS \vec{n} = P d\vec{S}$$

Unité de pression dans le S.I. : le pascal (Pa) 1 Pa = 1 N.m⁻²
 Unité couramment utilisée : le bar 1 bar = 10⁵ Pa

L'origine microscopique de cette force est due à la multitude des chocs exercés par les molécules sur la paroi. Lorsqu'une molécule A_i vient heurter la paroi, elle exerce sur celle-ci une force $\vec{f}_{A_i \rightarrow \text{paroi}}$ pendant la durée du choc τ . Du fait du nombre considérable de collisions molécules - paroi se produisant pendant la durée dt correspondant au temps de réponse du manomètre ($\tau \ll dt$), **la force pressante apparaît comme la force moyenne exercée par les molécules sur la paroi pendant cette durée :**

$$\vec{dF}_{\text{molécules} \rightarrow \text{paroi}} = \langle \sum \vec{f}_{A_i \rightarrow \text{paroi}} \rangle = P d\vec{S}$$

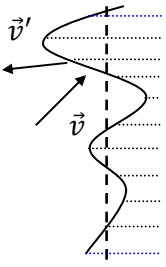
b. Calcul de la pression - modèle simplifié

Hypothèses de modèle utilisé :

- On considère un gaz parfait monoatomique au repos constitué de molécules de masse m ayant la **même vitesse en norme égale à la vitesse quadratique moyenne u** .
- De plus, alors que la direction de la vitesse d'une molécule peut être quelconque, nous supposons qu'elle ne peut être que colinéaire à 3 directions Ox, Oy, Oz . Ceci revient à **limiter l'isotropie de l'espace aux 3 directions Ox, Oy et Oz donc à 6 sens $\pm Ox; \pm Oy; \pm Oz$ équiprobables**. Par conséquent la densité moléculaire vérifie : $n_x^* = n_y^* = n_z^* = \frac{1}{3} n^*$.

Calcul de la pression (A savoir refaire) : ...

Critique du modèle :



- Les vitesses moléculaires sont quelconques (en norme et en direction).
- La paroi n'est pas plane à l'échelle microscopique.
- Les chocs ne sont pas rigoureusement élastiques : pendant la durée dt certaines molécules arrivant sur la paroi s'y fixent provisoirement (adsorption) alors que d'autres en repartent (désorption) selon un équilibre statistique.

Un calcul plus complet est donc nécessaire (mais la démarche reste la même que celle suivie). Il conduit au même résultat que celui obtenu précédemment soit :

$$P = \frac{1}{3} n^* m u^2 \quad \left\{ \begin{array}{l} n^*: \text{densité moléculaire (nombre de molécules par unité de volume)} \\ m : \text{masse d'une molécule} \\ u : \text{vitesse quadratique moyenne des molécules} \end{array} \right.$$

3. Définition cinétique de la température – équation d'état du gaz parfait monoatomique

a. Température cinétique

On définit la température cinétique T comme une mesure de l'énergie cinétique moyenne par molécule (masse m) :

$$\langle e_c \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

k_B est la constante de Boltzmann (constante universelle); dans le système international $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Dans le système international, la température T s'exprime en **kelvin (K)**.

La température cinétique est une mesure de l'agitation moléculaire donc de l'agitation thermique (la vitesse quadratique moyenne u s'apparente à la vitesse d'agitation thermique). Elle s'identifie à la **température absolue** (au zéro absolu 0 K, l'agitation thermique devient négligeable).

b. Equation d'état

A partir de l'expression de la pression et de la température cinétiques on obtient :

$$P = \frac{1}{3} n^* m u^2 = \frac{1}{3} n^* \cdot 3 k_B T = n^* k_B T$$

Or $n^* = \frac{N}{V} = \frac{n N_A}{V}$ (n : nombre de moles de gaz contenu dans le volume V) d'où $P = \frac{n N_A}{V} k_B T$ soit $PV = n N_A k_B T$.

En posant $R = N_A k_B = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (constante des gaz parfaits) on retrouve **l'équation d'état des gaz parfaits** :

$$PV = nRT$$

4. Energie interne du gaz parfait

Par définition, **l'énergie interne** d'un système est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle **microscopiques** du système. On la note : $U = E_{cmicro} + E_{pmicro}$

a. Gaz parfait monoatomique (GPM)

D'après le modèle du gaz parfait monoatomique :

- les molécules sont ponctuelles (gaz monoatomique) donc les seuls mouvements sont des translations (pas de rotation ni de vibration) : $E_{cmicro} = N\langle e_c \rangle = N \frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} N k_B T$ (d'après 3.a) avec N le nombre de molécules gazeuses.
- Il n'y a pas de forces d'interaction entre les molécules (gaz parfait) : $E_{pmicro} = constante = 0$ (choix arbitraire de la constante).

Par conséquent, $U = E_{cmicro} = \frac{3}{2} N k_B T$.

Sachant que $N = n N_A$ et $R = N_A k_B$ il vient : $U_{GPM} = \frac{3}{2} n R T$ avec n nombre de moles de gaz. Unité SI : Joule (J).

L'énergie interne est une grandeur extensive à partir de laquelle on peut définir des **grandeurs intensives** (ne dépendant pas de la quantité de matière du système) :

- **Energie interne molaire** (Unité SI : J/mol) : $U_m = \frac{U}{n}$ pour le gaz parfait monoatomique $U_m = \frac{3}{2} R T$.
- **Energie interne massique** (Unité SI : J/kg) : $u = \frac{U}{m_{gaz}} = \frac{U_m}{M}$ où M correspond à la masse molaire du gaz.

ATTENTION, il s'agit de la masse totale de gaz (et non celle d'une molécule). Les grandeurs massiques sont souvent notées en minuscule, mais il faut prendre garde ici à ne pas confondre l'énergie interne massique avec la vitesse quadratique moyenne !

b. Gaz parfait polyatomique (GPP)

Comme pour le gaz parfait monoatomique, l'énergie interne du gaz parfait polyatomique ne dépend que de la température (1^{ère} loi de Joule) et vérifie : $U_{GPP} > U_{GPM} = \frac{3}{2} n R T$

La valeur plus élevée de l'énergie interne s'explique par le fait que **les molécules ont une dimension finie** (elles ne sont plus considérées comme ponctuelles). Leurs mouvements sont donc plus complexes que dans le cas du GPM et il faut ajouter à l'énergie cinétique de translation celle de vibration et de rotation. Par contre l'énergie potentielle reste nulle (gaz parfait).

5. Capacité thermique à volume constant

Par **définition**, la **capacité thermique à volume constant**, noté C_V , correspond à la quantité d'énergie nécessaire à fournir au système pour **élever sa température d'un degré à volume constant**.

C_V est définie par la relation : $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ Unité SI : J/K

Comme pour l'énergie interne, on peut associer à cette grandeur extensive les grandeurs intensives molaire (C_{Vm} en J/K/mol) et massique (c_V en J/K/kg).

Cas du gaz parfait monoatomique : $U_{GPM} = \frac{3}{2} n R T$ soit $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT}$ (U ne dépend que de T) d'où $C_V = \frac{3}{2} n R$ et $C_{Vm} = \frac{3}{2} R$.

C_V reste constante pour toute température T : $U_{GPM} = C_V T$.

Cas du gaz parfait polyatomique : $C_{Vm} > \frac{3}{2} R$ qui est, contrairement au GPM, **variable avec T selon les mouvements propres de rotation ou de vibration des molécules constituant le gaz**.

II. Gaz réels et phases condensées

L'interprétation microscopique de la température et de la pression a été faite en utilisant le modèle du gaz parfait. Nous allons voir dans cette partie les limites de ce modèle pour présenter les gaz réels.

1. Modèle du gaz réel de Van der Waals

a. Comportement des gaz réels aux faibles pressions

En restant dans le domaine des basses pressions ($P \leq 1$ bar), Boyle et Mariotte ont remarqué dès 1670, avec une précision de l'ordre de 1% que :

Le produit PV, d'une quantité fixée de gaz, reste constant à T fixée pour de faibles pressions.
(Loi de Boyle-Mariotte)

Cette constatation expérimentale est illustrée par le diagramme PV=f(P), dit diagramme d'Amagat.

- ❖ D'après l'équation d'état du gaz parfait $PV=nRT$, si T et n sont fixées alors le produit PV l'est aussi : on obtient donc des droites horizontales.

Cela est vérifié aux faibles pressions ($P \leq 1$ bar) où les gaz réels se comportent comme des gaz parfaits.

- ❖ **Par contre, quand la pression augmente, les isothermes ne sont plus des droites horizontales et le gaz ne se comporte alors plus comme un gaz parfait.**

Certains gaz sont plus compressibles (isothermes situées en dessous de celle du gaz parfait : O_2) d'autres moins compressibles (isothermes situées au dessus de celle du gaz parfait : H_2) que le gaz parfait.

b. Equation d'état de Van der Waals

Contrairement au gaz parfait, il n'existe pas de modèle unique pour interpréter les propriétés de tous les gaz réels. Parmi les nombreuses équations d'état proposées, nous allons présenter la plus célèbre : l'équation d'état de Van der Waals (1873).

- Par définition, l'équation de Van der Waals s'écrit :
$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$
 - L'équation précédente écrite pour une mole devient pour n moles ($V_m = \frac{V}{n}$) :
$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$
- **a** et **b** sont des constantes positives, caractéristiques du gaz, dont on va chercher une signification.

❖ Terme correctif de volume

Les molécules d'un gaz réel ne sont pas ponctuelles, comme dans le modèle du gaz parfait monoatomique, mais possèdent un volume propre inaccessible aux autres molécules.

Une molécule est assimilable à une sphère dure de rayon r_s défini par $b = \frac{4}{3}\pi r_s^3 N_A$: où b ($m^3.mol^{-1}$), appelé COVOLUME, représente le volume minimal occupé par une mole de molécule de gaz.

Le volume accessible aux molécules d'un gaz réel (volume V , n moles) se réduit donc à : $V - nb$

❖ Terme correctif de pression

Les molécules d'un gaz réel interagissent à distance par des forces intermoléculaires attractives (forces de Van der Waals) que l'on a pas prises en compte dans le modèle du gaz parfait.

Comme les molécules proches de la paroi sont attirées par les autres molécules du gaz, on doit retrancher à la pression cinétique due aux collisions molécules/paroi, une pression interne (ou moléculaire) définie par :

$$\frac{n^2 a}{V^2} = \frac{a}{V_m^2} \text{ (avec } a \text{ en } Pa.m^6.mol^{-2}\text{)}.$$

La pression P du gaz réel s'écrit : $P = P_{cinétique} - \frac{n^2 a}{V^2}$ soit $P_{cinétique} = P + \frac{n^2 a}{V^2}$.

2. Coefficients thermoélastiques

a. Définitions

Ce sont des coefficients accessibles à l'expérience et qui permettent d'établir l'équation d'état. En effet, le comportement d'un gaz constitué de n moles dépend des trois variables P , T et V . Pour étudier expérimentalement son comportement, on fixe l'une des variables et on regarde l'influence de l'une des deux autres sur la troisième.

Dans le cadre du programme, on s'intéresse à deux coefficients thermoélastiques :

▪ Le coefficient de compressibilité isotherme : $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

▪ Le coefficient de dilatation isobare : $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

Pour des petites variations de T , V ou P , on peut assimiler les dérivées au rapport des variations :

$$\chi_T dP = -\frac{dV}{V} \text{ à } T \text{ fixée} \quad \text{et} \quad \alpha dT = \frac{dV}{V} \text{ à } P \text{ fixée}$$

Remarque : α et χ_T sont positifs.

b. Cas du gaz parfait :

$$\boxed{\chi_T = \frac{1}{P}} \quad \text{et} \quad \boxed{\alpha = \frac{1}{T}}$$

Exercice : Retrouver ces expressions à l'aide de l'équation d'état des gaz parfaits.

3. Modélisation d'une phase condensée

a. Définition

Contrairement à l'état gazeux que l'on vient d'étudier, **l'état liquide et l'état solide** ont en commun des structures compactes et des interactions fortes.

Leur volume varie peu sous l'influence de la température et quasiment pas sous l'influence de la pression : on dit qu'ils sont **quasi indilatables et incompressibles**.

On regroupe ces deux états sous la même rubrique : **l'état condensé**.

b. Coefficients thermoélastiques

Le volume de l'état condensé variant très peu ($V \approx V_0$), on peut poser comme coefficients thermoélastiques :

$$\boxed{\chi_T \approx -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \quad \text{et} \quad \boxed{\alpha \approx \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}$$

Pour le modèle usuel d'une phase condensée (incompressible et indilatable $dV \approx 0$) : $\chi_T \approx 0$ et $\alpha \approx 0$.

c. Energie interne

Dans le cas du modèle de la phase condensée l'énergie interne ne dépend que de la température :

$$\boxed{dU \approx C_V dT \approx C dT} \quad (\text{l'indice V précisant à volume constant n'est plus nécessaire}).$$

Remarque : bien que l'expression soit formellement identique à celle du gaz parfait monoatomique, la réalité microscopique est très différente : il existe en phase condensée de fortes interactions entre les molécules contrairement à la phase gazeuse.