Théorie Cinétique des gaz

Donner un exemple d’inférence de propriétés macroscopiques

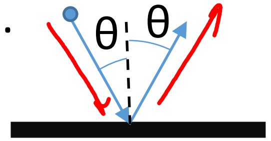
Dériver la distribution de Maxwell qui va nous permettre

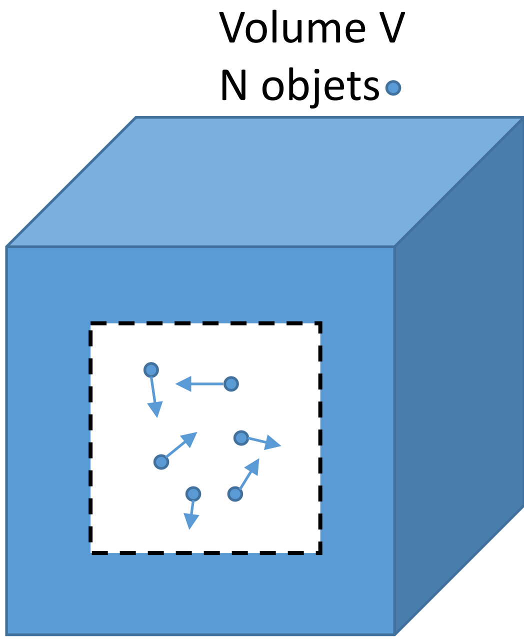
- De manipuler des densités de probabilités
- De discuter du cas plus large de Maxwell-Boltzmann (Physique Statistique)

1) Hypothèses du modèle des gaz parfaits

- Sphère dure de diamètre négligeable (diamètre ≪ distance séparant les atomes/molécules)
    - ➢ Pas de collisions entre les atomes/molécules, uniquement avec les parois
    - ➢ Pas de degré de liberté interne

- Interaction élastique et à courte portée
    - ➢ La norme de la vitesse d'un atome/d'une molécule est conservée après un choc avec une paroi (conservation de l'énergie cinétique pour l'atome/la molécule).





- Chaos moléculaire: Les positions et les quantités de mouvement (masse ∗ vitesse) des atomes/molécules sont distribuées au hasard selon une loi statistique.

    - ➢ Uniformité de la répartition des atomes/molécules

    - ➢ Isotropie des vitesses (invariance par rotation): toutes les directions sont équivalentes (la vitesse n'apparaitra dans la loi de probabilité que par sa seul norme).

    - ➢ Indépendance des composantes des vitesses v_x, v_y et v_z. Chaque composante suit la même loi de probabilité.

2) Expression de la pression dans un gaz parfait

a) Principe de la démonstration

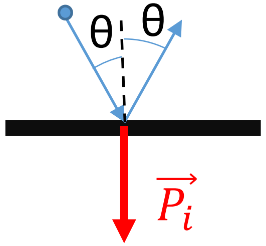
Pression : Résulte des collisions entre les atomes/molécules composant le gaz et une paroi

$$Pression = \frac{Force}{Surface}$$

Il faut donc évaluer le nombre de collisions par unité de temps et par unité de surface, et évaluer la force associée à chacune d'elle. Pour simplifier, on va supposer que le gaz est composé d'objets de masse m.

La force est liée à la quantité de mouvement au travers du principe fondamental de la dynamique. Pour un objet de masse m:

$$Force\ \vec{F_i} = m\vec{a_i} = m\frac{d\vec{v_i}}{dt} = \frac{d(m\vec{v_i})}{dt} = \frac{d\vec{p_i}}{dt}$$



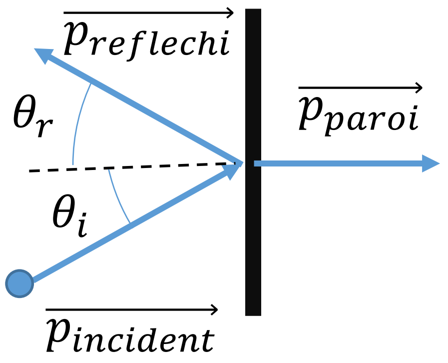
On va obtenir $\vec{p_i}$ pour un objet en appliquant la conservation de la quantité de mouvement lors de la collision d'un objet sur une paroi.

La force totale sera déduite en sommant sur l'ensemble des atomes/molécules composant le gaz.

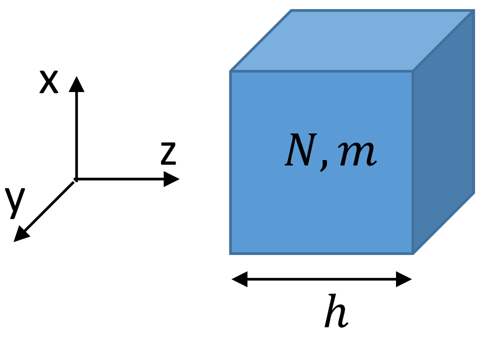
La pression sera donc obtenue à partir de la moyenne sur ces évènements.

2) Expression de la pression dans un gaz parfait

a) Démonstration



$V = h^3$

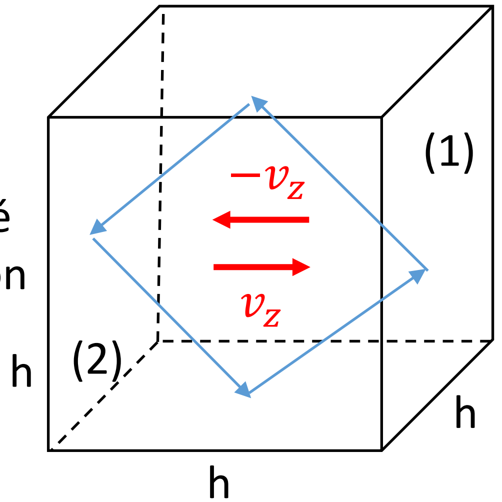


- Notion de choc élastique:
  - $|\overrightarrow{p_{incident}}| = |\overrightarrow{p_{refléchi}}|$
  - $\theta_i = \theta_r$

Sachant $\vec{P} = m\vec{v}$, lors d'un choc élastique, $|v_x|$, $|v_y|$ et $|v_z|$ sont conservés. On peut donc ne s'intéresser qu'à un seule direction dans un premier temps, z par exemple.

- Nombre de collisions par unité de temps:
  - Dans une première étape, on calcule la contribution d'un objet de masse m à la pression exercée par le gaz sur la paroi (« approche microscopique »). Dans une seconde étape, on sommera sur l'ensemble des objets (moyenne statistique). On considère une boite carrée de coté h.

$|v_z|$ est conservé à chaque collision



On prend un objet de vitesse selon z, v_z (Variable aléatoire)

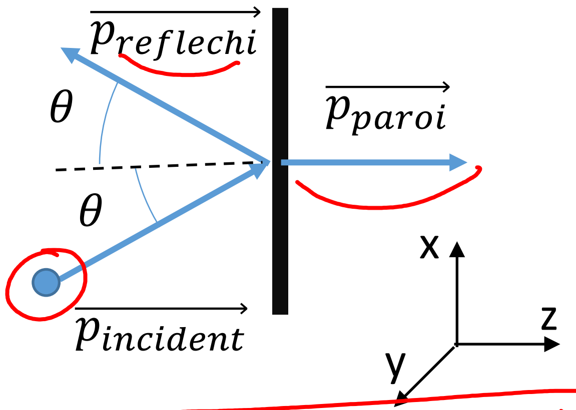
Durée d'un aller-retour entre les parois (1) et (2) : $\tau_z = \dfrac{2h}{v_z}$

Nombre de collisions entre l'objet et la paroi (1) (perpendiculaire à la direction z) durant dt (calcul infinitésimal).

$$dn_z = \frac{v_z dt}{2h} = \frac{dt}{\tau_z}$$

2) Expression de la pression dans un gaz parfait

a) Démonstration



- Impulsion ressentie par la paroi pour un choc. Application de la conservation de l'impulsion :

$$\underbrace{\overrightarrow{p_{incident}}}_{\text{Avant}} = \underbrace{\overrightarrow{p_{refléchi}} + \overrightarrow{p_{paroi}}}_{\text{Après}}$$

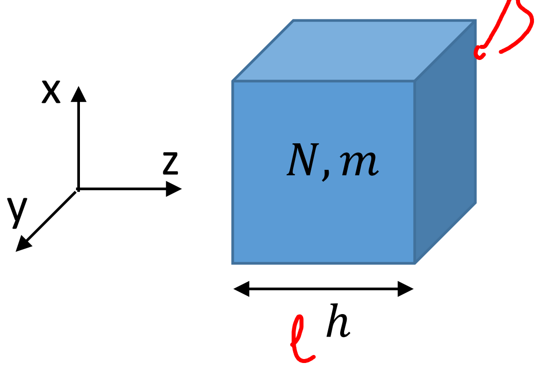
$\vec{k}$, ω ⟷ De Broglie

$\vec{p} = \hbar \vec{k}$

$E = \hbar \omega$

soit $\quad m\begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} = m\begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ -v_z \end{pmatrix} + \overrightarrow{P_{paroi}}$ Ce qui conduit à $\quad \overrightarrow{p_{paroi}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2\ m\ v_z \end{pmatrix}$

$V = h^3$



- Durant dt, un objet de masse m transfère une impulsion dp_z à la paroi selon la direction z:

$$dp_z = 2\ m\ v_z \times \frac{v_z}{2h} dt = \frac{m}{h} v_z^2 dt$$

Rem: pas d'impulsion selon x et y sur la paroi perpendiculaire à l'axe z

- Principe fondamental de la dynamique:

$\vec{F} = \dfrac{d\vec{p}}{dt}$ ⇒ Force exercée par un objet de masse m sur la paroi (1): $\quad \vec{F} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{m}{h} v_z^2 \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ F_z \end{pmatrix}$ ⇒ Soit la pression partielle $(V = h^3)$ $\quad P = \dfrac{F_z}{h^2} = \dfrac{m v_z^2}{V}$

1 objet

2) Expression de la pression dans un gaz parfait

a) Démonstration

Pression partielle en N_2

- Pression totale: il faut sommer les pressions partielles sur l'ensemble des objets se trouvant dans le volume V:

$$P_{tot} = \sum_{i=1}^{N} P_i = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^{N} v_{z,i}^2$$

molecule "i"

N_2 m_{N_2}
O_2 m_{O_2}
CO_2 m_{CO_2}
Ar m_{Ar}

$$P_{tot} = \boxed{\frac{m_{N_2}}{V} \sum_{i \in N} v_{z,i}^2} + \frac{m_{CO_2}}{V} \sum v_{z,i}^2 + \frac{m_{O_2}}{V} \sum \ldots$$

Les $v_{z,i}$ sont des variables aléatoires indépendantes, suivant une même loi. On a $\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} v_{z,i}^2 \xrightarrow[N\ grand]{} \langle v_z^2 \rangle$ V.A. certaine

Loi des grands nombres

$$P_{tot} = \sum_{i=1}^{N} P_i = \frac{N}{V} m \langle v_z^2 \rangle$$

$n = \#mole$

$n = \frac{N}{N_a}$

$R = N_a \times k_B$

$$PV = nRT = N \underbrace{k_B T}_{\text{Energie}}$$

n : #mole

$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$

- Lien avec la vitesse quadratique moyenne $\langle v^2 \rangle$:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \Rightarrow \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \Rightarrow \langle v^2 \rangle = 3 \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_{x}^2 \rangle = 3 \langle v_y^2 \rangle$$

Linéarité de la moyenne

Chaque composante suit la même loi

$$P_{tot} = \sum_{i=1}^{N} P_i = \frac{N}{V}\frac{m}{3}\langle v^2 \rangle$$

Indépendant du choix de la paroi

Grandeur macroscopique

Energie

Caractéristique microscopique

$$PV = N \times \left(\frac{1}{3} m \langle v^2 \rangle\right)$$

> On voit ici que l'on dérive une grandeur macroscopique (une observable), d'une moyenne sur un grand nombre d'évènements microscopiques. N ($\propto N_A$) étant grand, la loi des grands nombres nous indique que P_{tot} fluctue « peu ».

3) Equipartition de l'énergie

Loi d'Avogadro (1811): A basse pression, la relation entre P, V et T est indépendant de la nature du gaz.

L'expérience montre que $\underbrace{PV = Nk_bT = nRT}$

Nombre d'objets

Constante de Boltzmann

Nombre de Moles

Constante des gaz parfaits: $nN_A = N$ et donc $k_bN_A = R$

$E_c = \frac{1}{2} m v^2$

Vibration

$\Rightarrow RT$

RT

On obtient $\quad \frac{N}{V}k_bT = P = \frac{N}{V}\frac{m}{3}\langle v^2\rangle$

On en déduit donc l'énergie moyenne des molécules du gaz: $E(E_c) = \langle E_c\rangle \equiv \frac{1}{2}m\langle v^2\rangle$ $\Rightarrow$

$\langle E_c\rangle \equiv \frac{3}{2}k_bT$

Equipartition de l'énergie

(une de ses traduction)

On commence à sentir que la température est une grandeur statistique qui va permettre de caractériser la distribution des vitesses des objets composant un gaz.

Energie interne d'un gaz (monoatomique): $U = N\langle E_c\rangle = \frac{3}{2}Nk_bT = \frac{3}{2}nRT$

Capacité thermique molaire : $C_v = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}R$

4) Distribution des vitesses de Maxwell

a) cadre

On a vu avec l'équipartition de l'énergie que la température est un concept statistique donnant pour le Gaz Parfait une information sur la distribution des vitesses:

$\langle E_c \rangle \equiv \frac{3}{2} k_b T$ indique que plus la température augmente, plus il y a d'agitation thermique se traduisant par une augmentation de l'énergie cinétique moyenne.

Mais le sens de la température est plus profond que ce simple constat. Pour s'en convaincre, on va discuter de la loi de distribution des vitesses: La loi de Maxwell (i.e. la distribution de Boltzmann appliquée à l'énergie cinétique).

Hypothèses: Isotropie des vitesses / Indépendance des composantes des vitesses / même loi de probabilité pour les composantes des vitesses.

Rappel de vocabulaire:

$$p(v_x) = f(v_x)\, dv_x$$

Probabilité que la composante de la vitesse selon x soit dans l'intervalle $[v_x, v_x + dv_x]$

Densité de probabilité d'avoir la vitesse v_x

Intervalle infinitésimal

4) Distribution des vitesses de Maxwell

b) Enoncé

$\exp\left(-\frac{E_c}{k_b T}\right)$ → énergie associée à l'état $\{v_x, v_y, v_z\}$

1 État ≡ triplet (v_x, v_y, v_z) → E_c

$$\boxed{f(\underbrace{v_x, v_y, v_z}_{\text{état}}) = \left(\frac{m}{2\pi k_b T}\right)^{3/2} exp\left(-\frac{mv^2}{2k_b T}\right)}$$

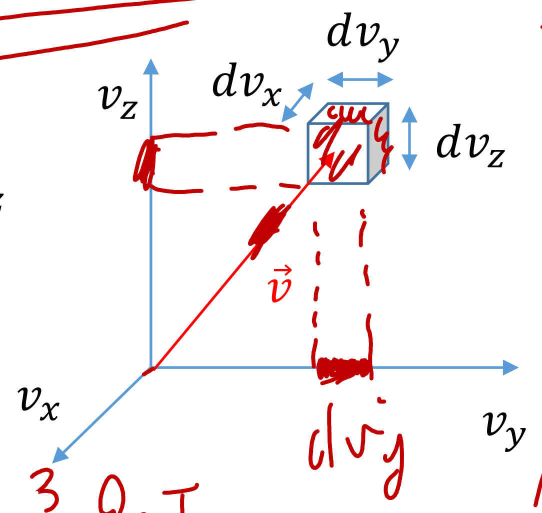
Avec $v^2 \equiv v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

Petit élément de volume DANS L'ESPACE DES VITESSES

$f(v_x, v_y, v_z)\boxed{dv_x\, dv_y\, dv_z}$

$f(v_x, v_y, v_z)$: densité de probabilité du triplet v_x, v_y, v_z

$f(v_x, v_y, v_z) dv_x\, dv_y\, dv_z$: Probabilité que $\vec{v}$ soit dans un élément de volume $dv_x dv_y dv_z$



$f(v_x, v_y, v_z)$ est obtenue à partir de la physique statistique

$k_b T$

$f(v_x, v_y, v_z)$ ne dépend pas du choix des axes (Isotropie)

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

$f(v_x, v_y, v_z)$ peut se décomposer: $f(v_x, v_y, v_z) = h(v_x) h(v_y) h(v_z)$

avec $h(v_i) = \left(\frac{m}{2\pi k_b T}\right)^{1/2} exp\left(-\frac{mv_i^2}{2k_b T}\right)$

- Indépendance
- Même loi

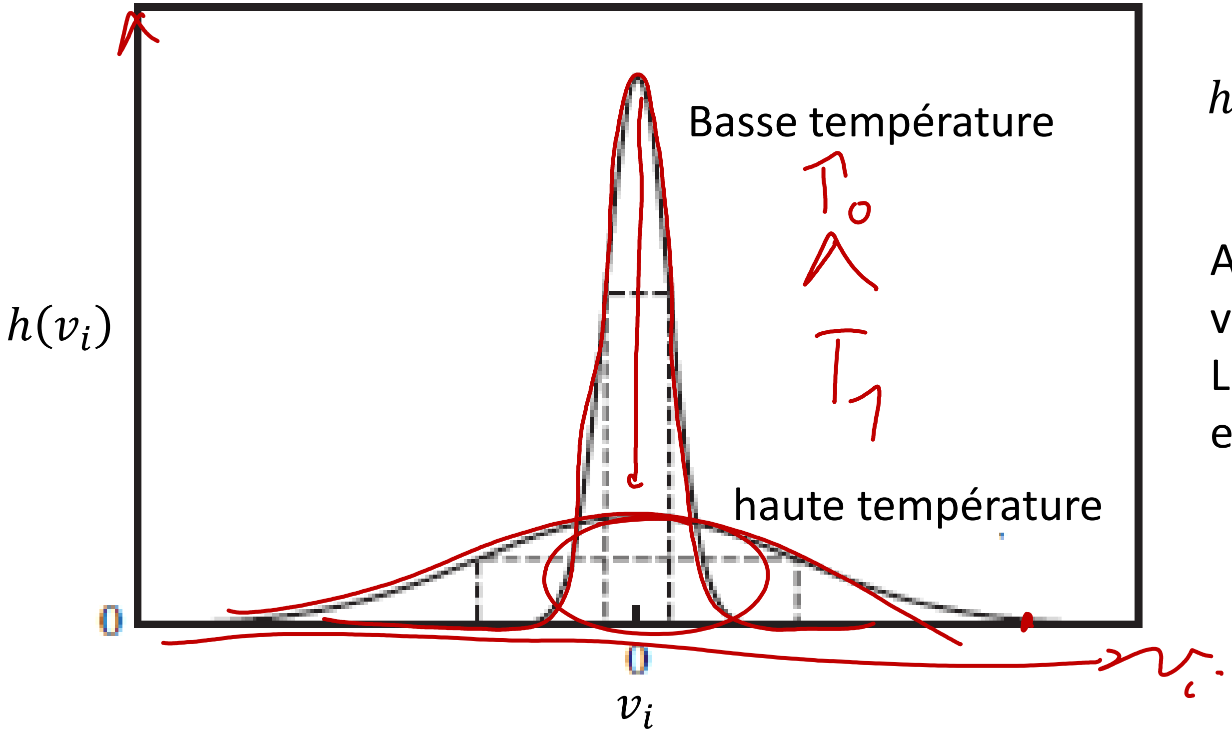
$h(v_y)\, dv_y$

$h(v_x)\, dv_x \times h(v_y)\, dv_y \times h(v_z)\, dv_z$

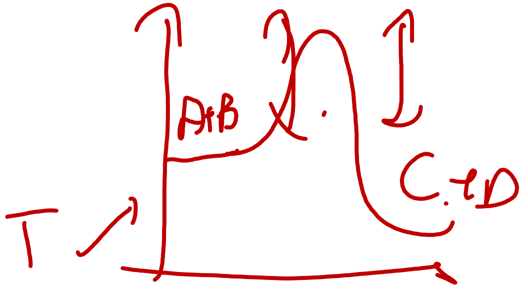
Exercice : Vérifier $f(v_x, v_y, v_z)$ et $h(v_i)$ normés

4) Distribution des vitesses de Maxwell

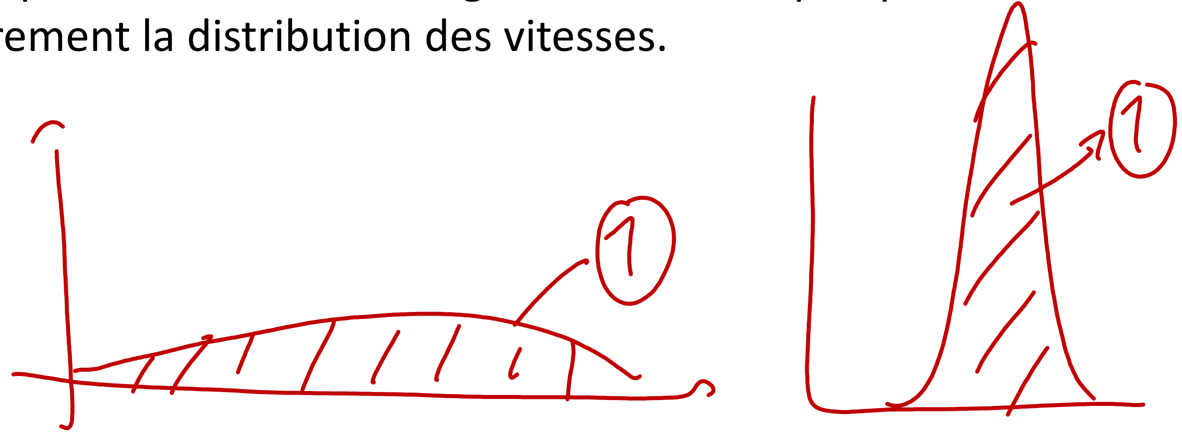
c) Tracé



$$h(v_i) = \left(\frac{m}{2\pi k_b T}\right)^{1/2} exp\left(-\frac{m v_i^2}{2 k_b T}\right)$$



Augmenter la température revient à étaler la distribution des vitesses. $h(v_i)$ est entièrement définie par la température T. La température est donc une grandeur statistique qui définit entièrement la distribution des vitesses.



Lien avec la physique statistique et la distribution canonique:

On peut écrire $f(v_x, v_y, v_z) = \frac{1}{Z} exp\left(-\frac{E_c}{k_b T}\right)$ Avec $E_c = \frac{1}{2} m v^2$ et la fonction de partition $Z = \iiint_{-\infty}^{+\infty} exp\left(-\frac{E_c}{k_b T}\right) dv_x dv_y dv_z$

E_c est l'énergie de la molécule si on ne considère pas la pesanteur et la structure interne de la molécule. Un état microscopique est défini par six variables $(x, y, z, v_x, v_y, v_z) \equiv état$

$$\Rightarrow f(E_c) = \frac{1}{Z} exp\left(-\frac{E_c}{k_b T}\right)$$

<u>4) Distribution des vitesses de Maxwell</u>

<u>d) Densité de probabilité d’avoir une vitesse v</u>

$$f(v) = 4\pi \left[\frac{M}{2\pi RT}\right]^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left[\frac{-Mv^2}{2RT}\right]$$

(M : Masse molaire ici)