

## CHAPITRE II : THÉORIE CINÉTIQUE ET THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE

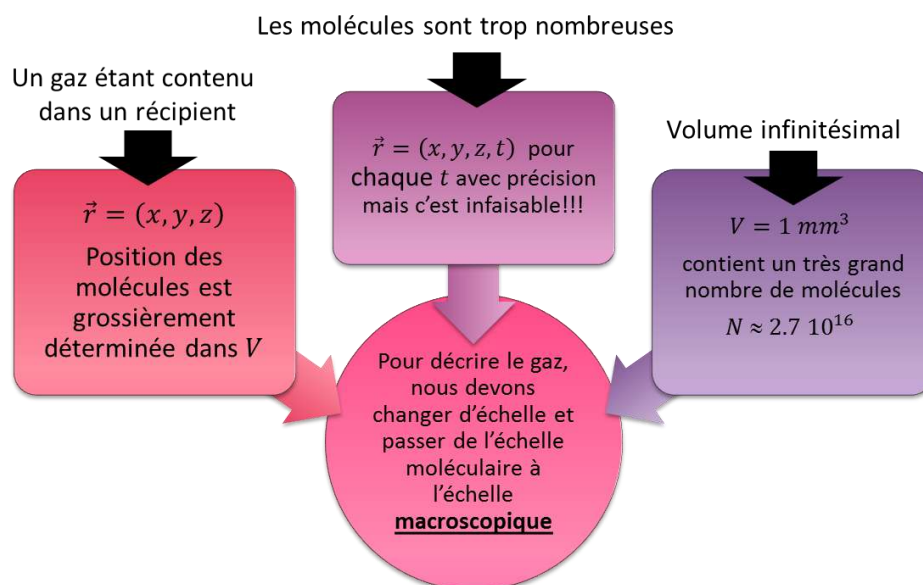
### I. Introduction :

Un point matériel ou un solide est un système physique décrit par un petit nombre de paramètres dépendant éventuellement du temps (la position ou la vitesse par exemple). La situation est bien différente si nous considérons un gaz formé de molécules considérées comme ponctuelles. La position d'une molécule est décrite par trois coordonnées seulement mais le nombre de molécules est très grand, par conséquent le nombre total de paramètres est élevé.

Pour une mole de gaz le nombre de coordonnées de position est 3 fois le nombre d'Avogadro. Ce nombre est si grand ( $N_A = 6.023 \cdot 10^{22}$ ) qu'il n'est pas envisageable d'étudier l'évolution de chaque coordonnée de chacune des molécules. Il faut utiliser des moyens de description statistiques : c'est le but de la théorie cinétique des gaz dont l'intention est de mettre en évidence l'origine microscopique et la nature de grandeurs macroscopiques comme la pression et la température.

#### a- Répartition des molécules dans l'espace

Un gaz étant contenu dans un récipient, la position de ses molécules est grossièrement déterminée par le volume occupé par le récipient dans l'espace. Dans ce volume, nous souhaiterions connaître à chaque instant, la position de chaque molécule avec précision mais c'est infaisable car les molécules sont trop nombreuses. Pour décrire le gaz, nous devons changer d'échelle et passer de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique.

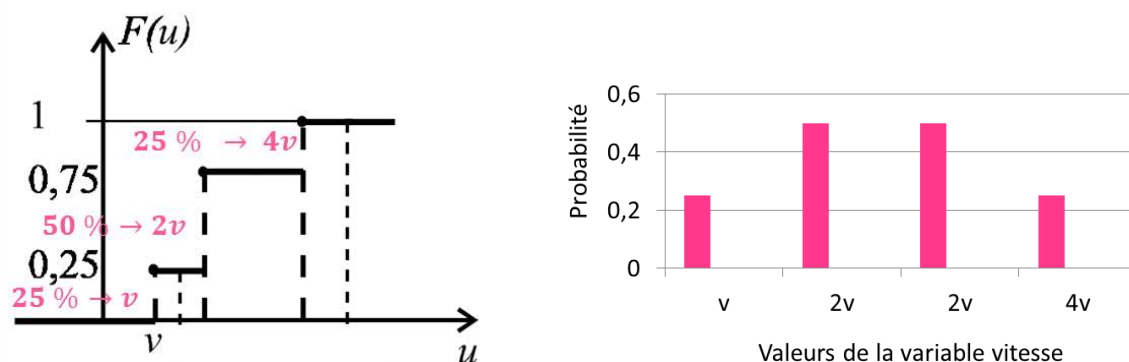


La masse volumique  $\rho$  une molécule définie comme  $\frac{m}{V}$  décrit la répartition des molécules dans l'espace où on ne cherche pas à déterminer leur position mais plutôt à connaître la valeur de  $\rho$  en chaque point et à chaque instant. Pour éviter la présence de nombres trop grands dans les expressions numériques, on définit la « concentration molaire »  $C = n/V$  (en  $\text{mol}/\text{m}^3$ ).

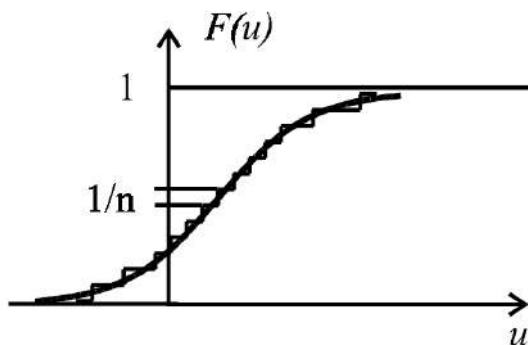
## b- Distribution des vitesses et des énergies

La vitesse d'une molécule est déterminée par ses trois composantes  $v_x, v_y$  et  $v_z$  sur trois axes orthonormés. Considérons la composante  $v_x$  de la vitesse. Ici encore il n'est pas envisageable de connaître  $v_x$  pour chacune des molécules. On cherche plutôt à déterminer la "fonction de répartition" de  $v_x$ . Cette fonction  $F(u)$  est définie comme la proportion de molécules dont la vitesse  $v_x$  est inférieure ou égale à  $u$ .

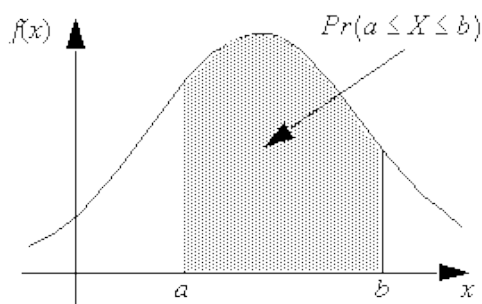
Considérons par exemple quatre molécules de vitesse  $v_x = \{v, 2v, 2v, 4v\}$ . La fonction de répartition est représentée à continuation avec la correspondante distribution de probabilités de la variable vitesse



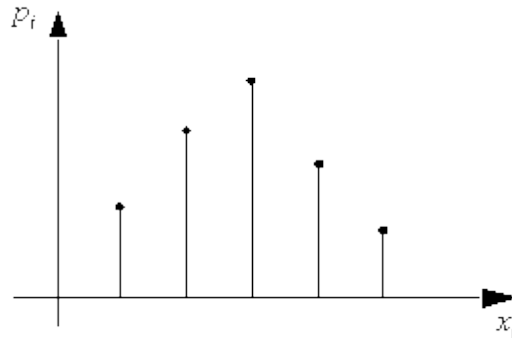
C'est une fonction en escalier dont les discontinuités sont  $1/4$  (deux fois) et  $1/2$  (une fois). En réalité deux molécules n'ont jamais exactement la même vitesse et les discontinuités de la courbe en escalier sont toujours de  $1/n$  où  $n$  est le nombre de molécules du gaz. A l'échelle macroscopique,  $n$  étant très élevé, les discontinuités sont très petites devant l'unité, de telle sorte que la fonction de répartition peut être considérée comme continue :



Si  $f$  (fonction de répartition) est donnée, la probabilité  $P(a \leq x \leq b)$  est la surface sous la courbe entre  $a$  et  $b$



Le passage du discret au continu transforme la somme en intégrales et les probabilités discrètes  $p_i$  en  $f(x)dx$ . Ainsi, soit  $x$  une variable aléatoire discrète et  $p_i$  sa distribution



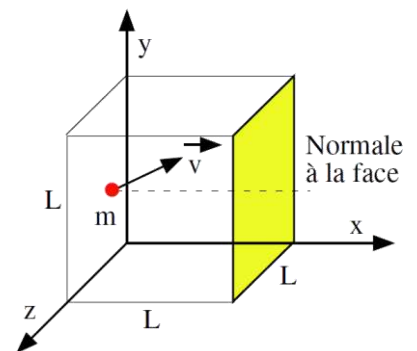
Nous allons considérer  $N$  molécules dont nous allons tenter de déterminer les relations existant entre la pression, la vitesse, la température et l'énergie cinétique.

## II. Cinétique du Gaz Parfait

### 1) La pression

Considérons  $N$  molécules enfermées dans un cube de côté  $L$ . Les parois de ce cube sont maintenues à la température  $T$ . Le gaz constitué de ces molécules est un gaz parfait : en effet, nous allons supposer que les molécules n'ont pas d'interaction entre elles autre que des chocs.

Enfermées dans l'enceinte cubique, les molécules de ce gaz ont des collisions avec les parois. A chaque collision sur la face perpendiculaire à  $x$ , la vitesse de la molécule change de  $v_x$  à  $-v_x$



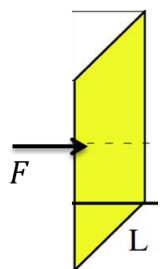
La variation de la quantité de mouvement selon  $x$  pour les particules est :

$$\Delta p_x = m(-v_x - v_x) = -2mv_x$$

La quantité de mouvement transférée à la paroi perpendiculaire à  $x$  est  $\Delta p_x = 2mv_x$  à chaque collision d'une molécule. La molécule va rebondir entre les deux faces perpendiculaires à  $x$ . L'intervalle de temps entre deux collisions de la molécule sur la face perpendiculaire à  $x$  est de :  $\Delta t = \frac{2L}{v_x} \rightarrow \text{aller} - \text{retour}$

Le transfert de quantité de mouvement par unité de temps à la face sera pour chaque molécule :

$$\frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{2 m v_x}{\frac{2L}{v_x}} = \frac{m v_x^2}{L}$$



Par la 2<sup>ème</sup> loi de Newton,  $\frac{\Delta p}{\Delta t} = F$ , avec  $F$  la force exercée par la molécule sur cette face.

Pour trouver la force totale, nous devons sommer sur toutes les molécules, et, pour calculer la pression, diviser par l'unité de surface  $L^2$  car  $P = \frac{F}{S}$

$$F = \frac{m v_x^2}{L}$$

$$P = \frac{F_x}{L^2} = \frac{1}{L^2} \sum_{i=1}^N \frac{m v_{x,i}^2}{L}$$

$$P = \frac{N m}{L^3} (v_x^2)_{\text{moy}} = \frac{N m}{V} \langle v_x^2 \rangle$$

Où  $\langle v_x^2 \rangle$  est la moyenne du carré des composantes selon  $x$  des vitesses des molécules

$$P = \frac{N m}{V} \langle v_x^2 \rangle \rightarrow \text{sur 1 face du cube}$$

Les molécules ayant des vitesses distribuées de manière isotrope dans l'espace :

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

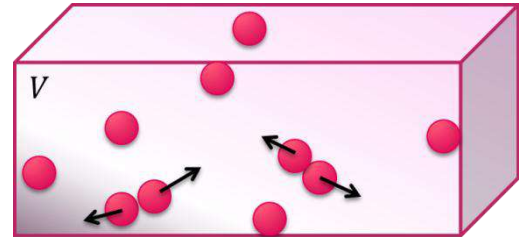
$$P = \frac{1}{3} \frac{N m}{V} \langle v^2 \rangle$$

Cette équation illustre l'esprit de la théorie cinétique des gaz : elle relie une **grandeur macroscopique** → **pression**, à une **grandeur microscopique** → **vitesse moyenne quadratique**

## 2) Énergie Cinétique Moléculaire

Les collisions sont les responsables des changements (magnitude, sens et direction) dans la vitesse des molécules.

L'hypothèse avec laquelle nous allons travailler établie que la moyenne temporelle de la vitesse quadratique est identique à la moyenne de la vitesse quadratique effectuée sur les  $N$  molécules en un instant  $\Delta t$ .



$$\langle E_{\text{cin}} \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

La justification valide pour établir cette hypothèse est l'absence d'une variation de l'énergie totale du système (potentielle extérieure, énergie interne) pour tout intervalle de mesure  $\Delta t$ . Et que l'intervalle d'observation de la molécule soit suffisamment long.

Nous venons maintenant au fait que notre gaz est un gaz parfait. Alors l'équation d'état s'écrit :

$$PV = n R T$$

La constante de gaz parfaits peut aussi s'écrire comme

$$R = N_A k$$

Où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro et  $k$  est la constante de Boltzmann. Si on utilise le nombre de particule du gaz  $N$ , donné par le rapport  $N = n N_A$  où  $n$  est le nombre de moles (quantité de matière), nous pouvons récrire l'équation d'état selon :

$$PV = n R T = \frac{N}{N_A} R T = N k T$$

Avec notre résultat précédent, obtenu dans le calcul de la pression

$$PV = N k T = \frac{1}{3} N m \langle v^2 \rangle$$

Nous obtenons une relation entre la vitesse quadratique et la température :

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3 k T}{m} = \frac{3 R T}{M}$$

Car la masse molaire de la substance qui compose le gaz  $M = \frac{m}{N_A}$  où  $m$  est la masse totale de ce gaz.

Ainsi, l'énergie cinétique à niveau des atomes constituant du gaz s'exprime :

$$\langle E_{cin} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \frac{3 k T}{m}$$

$$\boxed{\langle E_{cin} \rangle = \frac{3}{2} k T}$$

A une température  $T$  donnée, toutes les molécules d'un gaz parfait, quelque soit leur masse ont la même énergie cinétique moyenne de translation. En conséquence, mesurer la température d'un gaz, c'est également mesurer l'énergie cinétique moyenne de translation de ses molécules.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de la racine carrée de la vitesse quadratique moyenne pour quelques gaz à la température ambiante ( $T = 300 \text{ K}$ ).

| Gaz                     | Masse molaire<br>[g/mol] | $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$<br>[m/s] | Gaz             | Masse molaire<br>[g/mol] | $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$<br>[m/s] |
|-------------------------|--------------------------|---------------------------------------|-----------------|--------------------------|---------------------------------------|
| H <sub>2</sub>          | 2,02                     | 1920                                  | N <sub>2</sub>  | 28,0                     | 517                                   |
| He                      | 4,0                      | 1370                                  | O <sub>2</sub>  | 32,0                     | 483                                   |
| Vapeur H <sub>2</sub> O | 18,0                     | 645                                   | CO <sub>2</sub> | 44,0                     | 412                                   |

### 3) Distribution des vitesses de Maxwell (à 3 dimensions)

Nous venons de voir la vitesse quadratique moyenne  $\langle v^2 \rangle$  des molécules d'un gaz ; cette vitesse nous donne une première idée sur la vitesse des molécules. Mais nous aimerions en savoir plus, par exemple, quelle est la fraction des molécules qui ont une vitesse plus grande que  $\langle v^2 \rangle$ , plus petite que  $0.5 \langle v^2 \rangle$ . Pour cela, nous devons connaître la distribution des vitesses des molécules.

L'expression de la fraction des molécules ayant leur vitesse comprise entre  $v$  et  $v + dv$ , quel que soit la direction de cette vitesse, s'écrit :

$$\boxed{P(v)dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\left( \frac{mv^2}{2kT} \right)} v^2 dv}$$

Cette distribution est obtenue dans l'hypothèse que chacune des composantes  $v_x$ ,  $v_y$  et  $v_z$  est distribuée selon une loi de Gauss.  $P(v)$  est une "densité de probabilité" ; pour n'importe quelle vitesse  $v$ , le produit  $P(v) dv$ , grandeur sans dimension, est la probabilité que la molécule ait une vitesse comprise entre  $v$  et  $v + dv$ .

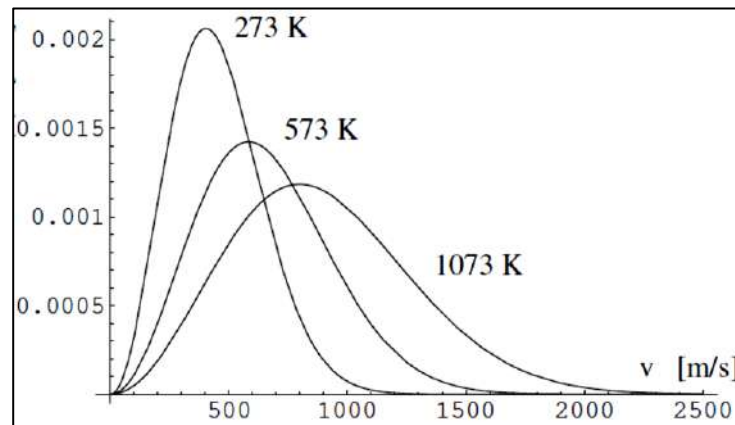
Naturellement, si nous sommes la probabilité  $P(v) dv$  sur toutes les valeurs possibles de la vitesse, c'est à dire entre 0 et l'infini, nous obtenons :

$$\int_0^{\infty} P(v) dv = 1$$

La fraction des molécules à la température  $T$ , ayant leur vitesse comprise entre  $v_1$  et  $v_2$  est :

$$\int_{v_1}^{v_2} P(v) dv = 1$$

La distribution de Maxwell des vitesses varie rapidement avec la température du gaz :



Pour calculer la moyenne d'une grandeur dont nous connaissons la densité de probabilité, nous pondérons cette grandeur par la probabilité et finalement en intégrant nous additionnons pour tous les valeurs de la vitesse. De cette façon on obtient :

☞ **Vitesse moyenne :**

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \cdot P(v) dv = \sqrt{\frac{8 k T}{\pi m}}$$

☞ **Vitesse quadratique moyenne :**

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 \cdot P(v) dv = \frac{3 k T}{m}$$

Valeur que nous avons trouvée avec le calcul de la pression et l'équation d'état.

☞ **Valeur de la vitesse la plus probable :** Elle correspond au maximum de la distribution de vitesses ; pour l'obtenir, il suffit d'annuler la dérivée

$$\frac{dP(v)}{dv} = 0 \Rightarrow v_{plus\ pr} = \sqrt{\frac{2 k T}{m}}$$

**Exemple :** Oxygène à 300 K ( $T = 27^\circ\text{C}$ ) : Avec  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ ,  $M_o = 16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ,  $uma = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$   
 $m_{O_2} = 2 M_o \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 5.312 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$

Ou bien

$$m_{O_2} = \frac{2 M_o \cdot 10^{-3}}{6.022 \cdot 10^{23}} = 5.31 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

- Vitesse moyenne :

$$\langle v_{O_2} \rangle = \sqrt{\frac{8 k T}{\pi m}} = 445.45 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

- Vitesse quadratique moyenne :

$$\langle v_{O_2}^2 \rangle = \frac{3 k T}{m} = 233.76 \cdot 10^3 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}$$

$$\Rightarrow \sqrt{\langle v_{O_2}^2 \rangle} = 483.5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

- Vitesse la plus probable :

$$v_{O_2 \text{ plus pr}} = \sqrt{\frac{2 k T}{m}} = 394.8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

### III. Degrés de liberté

#### 1) Mouvement moléculaires

Pour un gaz monoatomique comme He, Ne, Ar, Xe, ... l'énergie cinétique de translation (égale à  $\frac{3}{2} kT$ ) constitue l'entier de l'énergie cinétique, ces atomes, ne pouvant avoir que des translations dans les 3 directions de l'espace. Pour des molécules diatomiques, ou ayant plus que deux atomes, il y a deux mouvements supplémentaires à savoir : les rotations et les vibrations.

Les molécules ne se comportent pas de la même façon selon que la matière soit en phase gazeuse, liquide ou solide. Dans la phase gazeuse, les molécules possèdent une énergie cinétique permettant d'accomplir trois sortes de mouvements différents en même temps, selon leur caractéristique géométrique et composition. Dans cette phase, ces trois mouvements permettent aux molécules d'être éloignées les unes des autres, vu leur grande énergie cinétique.

|                           |
|---------------------------|
| mouvements de translation |
|---------------------------|

|                        |
|------------------------|
| mouvements de rotation |
|------------------------|

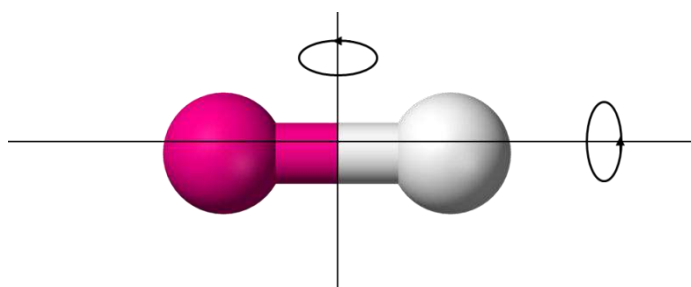
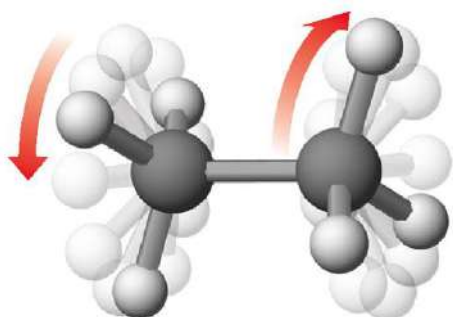
|                         |
|-------------------------|
| mouvements de vibration |
|-------------------------|

- **Mouvements de translation** : les molécules se déplacent en ligne droite d'un point à un autre, frappent les parois de leur contenant (ce qui crée d'ailleurs la pression), et se frappent entre elles, rebondissent et repartent en ligne droite, sans aucune perte d'énergie.

Ce type de mouvement représente des mouvements **rectilignes désordonnés, ou aléatoires**. On appelle ce déplacement le **mouvement Brownien**. Les plus légères sont les molécules, le plus rapidement se déplaceront.

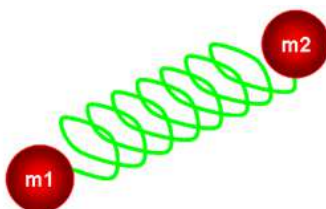
En 1905, Einstein a montré que ces mouvements résultent des impulsions transmises à la particule par les molécules du milieu soumises à l'**agitation thermique**.

- **Mouvements de rotation** : les molécules sont considérées comme un rotateur rigide (en première approximation) défini par des axes principaux et des moments d'inertie.



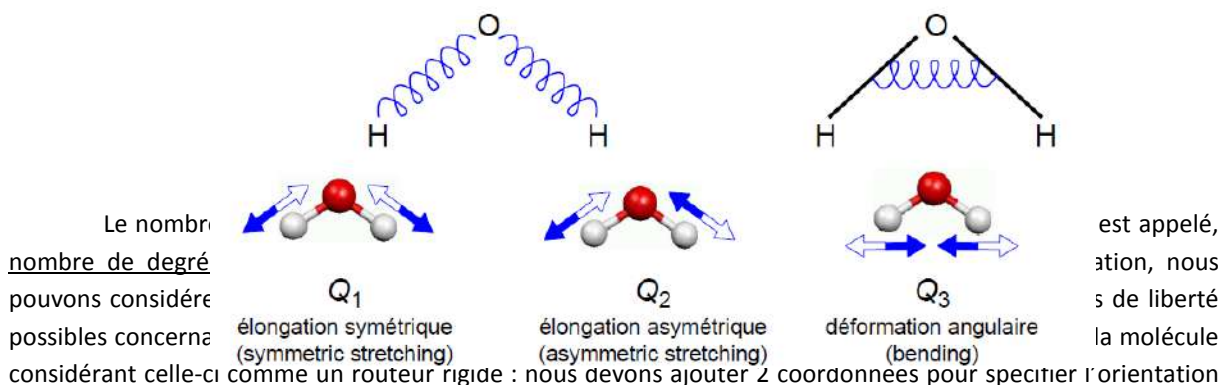
- **Mouvements de vibration** : les molécules se comportent comme des oscillateurs harmoniques, elles vibrent autour de leur centre de masse. Les vibrations représentent un mouvement périodique pendant que la molécule dans son ensemble subit un mouvement de translation et de rotation. La fréquence du mouvement périodique est appelée fréquence de vibration.

Pour les *molécules diatomiques* un seul mode de vibration possible : l'élongation de la liaison. C'est le modèle le plus simple du mouvement d'élongation : un ressort (oscillateur harmonique)



Pour les *molécules polyatomiques* il y a plusieurs modes de vibration : élongation des liaisons et déformation des angles. Chacun de ces modes (dit mode normal de vibration) se comporte comme un oscillateur harmonique. Nous pouvons aussi imaginer que les atomes de la molécule peuvent osciller indépendamment l'un de l'autre le long de l'axe qui les joint.

**Exemple** : Cas de la molécule d'eau ( $H_2O$ )



des rotations dans l'espace, ce qui nous donne 5 degrés de liberté. Finalement, nous pouvons prendre en considération le fait que les atomes peuvent vibrer indépendamment, faisant ainsi 7 degrés de liberté en total.

Dans le mouvement moléculaire en plus des différentes sortes de mouvements, il faut aussi tenir compte les **forces d'attraction entre les molécules**. Elles sont négligeables à l'état gazeux, plus grandes à l'état liquide et très fortes à l'état solide, ce qui limitera la sorte de mouvement que les molécules pourront effectuer.

| Mouvements moléculaires |             |             |             |
|-------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Phases de la matière    | Vibration   | Rotation    | Translation |
| <b>Gaz</b>              | très grands | très grands | très grands |
| <b>Liquide</b>          | grands      | petits      | très petits |
| <b>Solide</b>           | petits      | nuls        | nuls        |

## 2) Equipartition de l'énergie

Chaque type de molécule a ainsi un certain nombre de degrés de liberté. Ces degrés de liberté représentent les manières dont la molécule peut stocker de l'énergie. Ainsi, pour la translation, un gaz monoatomique peut avoir de l'énergie cinétique de translation selon  $x$ , selon  $y$  ou selon  $z$ . J. Maxwell introduit le théorème d'équipartition de l'énergie en associant, en moyenne, à chaque degré de liberté une énergie cinétique de :

$$\langle E_{cin} \rangle = \frac{1}{2} kT$$

*Le théorème de l'équipartition de l'énergie est fondamental, car il permet de calculer très vite et très simplement certaines quantités physiques (énergie, chaleur spécifique), et acquérir une intuition "statistique" de leur signification.*

Ainsi pour 3 degrés de libertés (mouvement selon  $x$ , selon  $y$  et selon  $z$ ) l'énergie cinétique sera :

$$\langle E_{cin} \rangle = \frac{3}{2} kT$$

De façon générale, pour  $N$  molécules présentant un nombre de degrés de liberté  $f$

$$\langle E_{cin} \rangle = \frac{1}{2} f N k T = \frac{1}{2} f n R T$$

## 3) L'énergie interne

L'énergie interne d'un système est la somme de l'énergie cinétique et potentielle de toutes les particules composantes d'un système (gaz, liquide, solide, plasma). Les degrés de liberté symbolisent les manières dont la molécule peut stocker de l'énergie, cette énergie est l'énergie propre aux constituants de la matière, énergie indestructible.

Les atomes sont toujours animés de mouvements incessants et aléatoires (agitation moléculaire) :

- liaisons chimiques
- vibrations et rotations moléculaires,

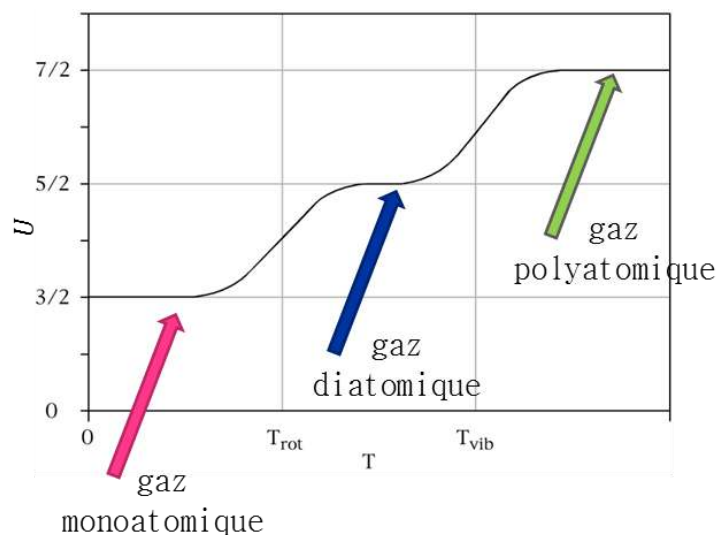
- mouvement électronique
- mouvement nucléaire

De plus, entre ces atomes ou molécules peuvent exister des forces d'interaction (attraction et répulsion) auxquelles on associe une énergie potentielle. Ainsi l'énergie interne est la somme de toutes ces énergies :

$$U = \sum_i E_{cin i} + \sum_i E_{pot i}$$

Nous avons fait l'hypothèse qu'un gaz parfait est un gaz dilué, dont nous pouvons négliger l'énergie potentiel d'interaction entre les molécules constituant le gaz. Si seule l'énergie cinétique des molécules est tenue en compte dans la définition de l'énergie interne, cette dernière peut s'écrire :

$$U = \frac{1}{2} f N k T = \frac{1}{2} f n R T$$



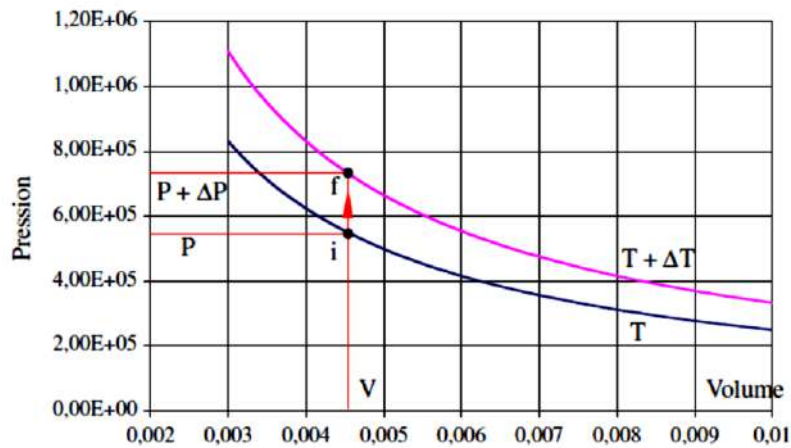
Les conséquences directes pour l'énergie interne sont :

- L'énergie interne  $U$  d'un gaz parfait ne dépend que de sa température.
- Toute variation  $U$  de l'énergie interne d'un gaz parfait est due uniquement à une variation de sa température, quel que soit le processus qui a causé cette variation de température.
- Processus isotherme ( $\Delta T = 0$ )  $\rightarrow \Delta U = 0$
- Cette énergie ne peut pas être « détruite » à moins d'une désintégration
- L'énergie interne  $U$  **peut varier** par une suite d'échanges d'énergie avec le milieu extérieur sous la forme de chaleur et/ou de travail.

#### 4) Chaleurs spécifiques d'un gaz parfait

##### a) à Volume constant

Prenons  $n$  moles d'un gaz parfait à la pression  $P$ , au volume  $V$  et à la température  $T$  dans un cylindre fermé par un piston. En apportant une quantité  $Q$  de chaleur au gaz, tout en gardant le piston fixe, nous passons à l'état final  $f$ .



L'état  $f$  est caractérisé par la pression  $P + \Delta P$ , le volume  $V$  et la température  $T + \Delta T$ .

Nous avons :

$$Q = C_V n \Delta T$$

Où  $C_V$  est appelée la chaleur spécifique molaire à volume constant. Or la variation d'énergie d'un système va être donnée par cette chaleur apportée au système. Si nous avons une variation nulle du volume du gaz, nous pouvons écrire :

$$\Delta U = C_V n \Delta T \Rightarrow C_V = \frac{\Delta U}{n \Delta T}$$

Et comme

$$\Delta U = \frac{1}{2} f n R \Delta T$$

On observe que :

$$C_V = \frac{1}{2} f R$$

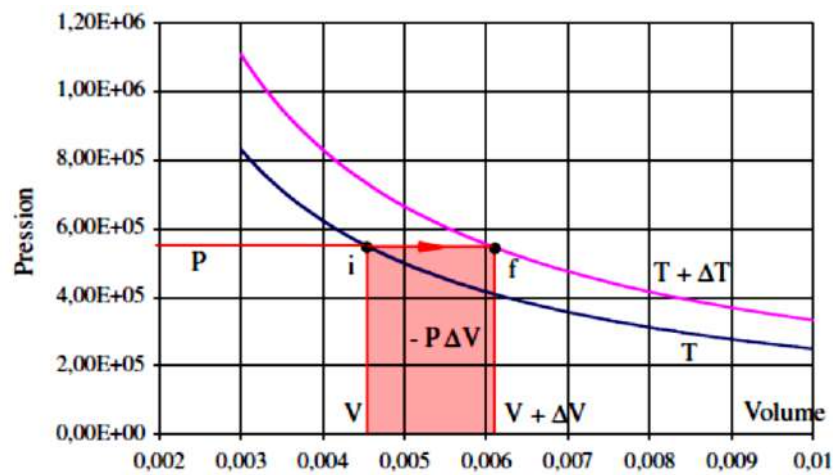
Donc selon le nombre de degrés de liberté  $f$  du système :

|                  | $f$ | $C_V' [\text{J/mol} \cdot \text{K}]$ |
|------------------|-----|--------------------------------------|
| Gaz monoatomique | 3   | $\frac{3}{2} R = 12,47$              |
| Gaz diatomique   | 5   | $\frac{5}{2} R = 20,78$              |
| Gaz polyatomique | 6   | $3 R = 24,94$                        |

##### b) à Pression constante

Nous réalisons maintenant une élévation de température de  $n$  moles d'un gaz parfait de  $T$  à  $T + \Delta T$ , mais en maintenant la pression du gaz constante. La quantité de chaleur à apporter est maintenant

$$Q = C_p n \Delta T$$



La relation de Meyer établie une relation entre les chaleurs spécifiques :  $C_V$  et  $C_p$  :

$$C_p - C_V = R$$

Nous avons  $C_p > C_V$  : en effet, dans un processus à pression constante, pour obtenir une élévation de température  $\Delta T$ , nous devons apporter davantage de chaleur que dans un processus à volume constant pour obtenir la même élévation de température, car une partie de cette énergie a servi à augmenter de  $\Delta V$ , le volume du gaz.