

## C Approche microscopique des gaz. Théorie cinétique du Gaz Parfait Monoatomique.

Nous allons décrire le comportement des gaz à partir d'un modèle microscopique ; les gaz seront vus comme formés d'un ensemble de particules : les molécules.

Nous examinerons en particulier le modèle du Gaz Parfait Monoatomique (GPM), constitué de molécules à un seul atome.

Un dernier chapitre signalera les propriétés communes à tous les Gaz Parfaits (GP) et les divergences existant entre le GPM et les GP poly-atomiques.

### I Le chaos moléculaire. Modèle microscopique du GP.

Les gaz seront vus comme constitués de myriades de molécule, en mouvements incessants. Cette agitation désordonnée est liée au fait même que le gaz est dans un état de température donnée. On parle d'*agitation thermique*.

Quelques ordres de grandeur, que nous affirmerons ici mais que nous auront les moyens de vérifier ultérieurement :

l'atmosphère de la salle de classe est un gaz aux conditions usuelles :  $P \approx 10^5 \text{ Pa}$  ;  $T \approx 298 \text{ K}$  (25 °C), essentiellement formé de dioxygène et de diazote, molécules diatomiques.

Le nombre de molécules par mètre-cube est par définition la *densité moléculaire* :  $N_v = N / V$ , où N est le nombre de molécules contenue dans un volume V.

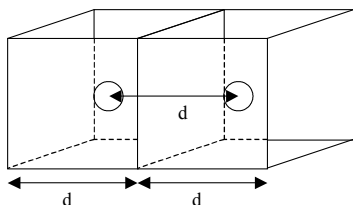
En faisant intervenir le nombre d'Avogadro  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  et le nombre de moles n dans l'échantillon  $N = n \cdot N_A$ . L'équation d'état :  $PV = nRT$  est bien vérifiée par ce gaz, dans ces conditions de pression et température. Ceci amène :  $N_v = P \cdot N_A / RT$  avec  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , constante des gaz parfaits.

Numériquement, on obtient :  $N_v \approx 2,5 \cdot 10^{25}$  molécules/m<sup>3</sup>.

Soit environ 30 millions de milliards de milliards de molécules dans 1 m<sup>3</sup> !

(Pour compter de 1 à 1 milliards, il faudrait y passer 31,7 ans, en comptant une unité à chaque seconde, jours et nuits...).

Remplacez chaque molécule par une tête d'épingle (1 mm<sup>3</sup>), ce nombre de molécules, étalées sur l'ensemble du territoire français (500.000 km<sup>2</sup>) aurait alors une épaisseur de  $4,86 \cdot 10^4 \text{ m}$  soit 50 km !



Le volume alloué à chaque molécule est  $V / N = 1/N_v = 4 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$ .

En découpant le volume de l'échantillon en petits cube, et plaçant une molécule au centre de chacun des cubes, on peut évaluer une distance moyenne entre molécules, correspondant à l'arête de chaque cube.

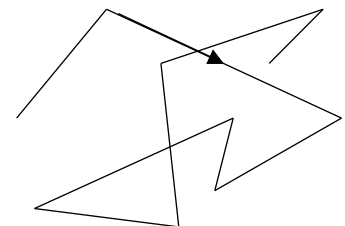
On tire  $d = 3,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}$  (de l'ordre de 30 longueurs de molécules)

On est donc devant un objet dont l'étude est complexe. Il est évident que la description du comportement des molécules ne peut être que statistique.

Les vitesses des molécules sont distribuées selon un loi statistique (que nous évoquerons plus loin) que l'on peut établir à partir de quelques hypothèses élémentaires, que nous exposerons.

Un ordre de grandeur de la vitesse typique des molécules d'un gaz situé dans les conditions envisagées est de plusieurs centaines de mètre par seconde.

On a donc un mouvement d'agitation thermique extrêmement intense et désordonné. Les molécules vont parfois se choquer entre-elles, ou entrer en collision avec les parois du récipient contenant le gaz, ou toute surface solide en contact avec le gaz.



Entre deux chocs successifs, les interactions des molécules entre elles ou avec les parois (à distance) n'auront pratiquement pas d'incidence. Entre deux chocs, chaque molécule est donc mécaniquement isolée : elle a alors une trajectoire rectiligne, suivie à vitesse constante, d'après le principe d'inertie.

Cette propriété est valide si l'on suppose en outre que la pesanteur a une incidence négligeable sur ces phénomènes.

Le poids  $mg$  devrait en effet incurver les trajectoires des molécules vers le bas. Cet effet est totalement négligeable dans un récipient : il est totalement annihilé par l'agitation thermique.

Nous verrons que ce ne sera pas le cas à grande échelle, lorsque nous envisagerons la description de la répartition des gaz dans l'atmosphère.

Les comportements des gaz, aux conditions usuelles, sont bien décrits en adoptant le modèle du gaz Parfait, qui se traduit à l'échelle macroscopique par l'équation d'état :  $PV = nRT$ .

Cette équation est vérifiée avec une très bonne approximation : elle rend bien compte des propriétés thermo-élastiques des gaz dans ces conditions.

Au niveau microscopique, ce modèle va consister à supposer :

- des **molécules quasi-ponctuelles**, c'est à dire de dimensions négligeables. Nous avons vu que chaque molécule dispose en moyenne d'un espace de vide environnant de longueur d'arête faisant 30 fois la taille de la molécule. Une molécule est donc au centre d'un espace vide faisant environ  $30^3 = 27.000$  fois son volume.

On pourra donc négliger le volume propre des molécules : le volume de matière constituant les molécules est insignifiant par rapport au volume occupé par le gaz, qui contient essentiellement du vide.

- des **molécules qui s'ignorent mutuellement**, et qui n'ont pas non plus d'interaction à distance avec les parois du récipient contenant le gaz (ou toute autre paroi solide).

## **II Equilibre thermique et distribution des vitesses du gaz :**

L'étude qui suit va établir un lien direct entre la température absolue d'un GP et la distribution statistique des vitesses de ses molécules.

### **II-1 Hypothèses de la Théorie cinétique**

L'hypothèse d'équilibre thermique correspond à une température uniforme du gaz dans le système, et à son invariance dans le temps. (rappelons que  $T$  est une grandeur intensive).

Elle amène à faire les mêmes hypothèses sur la distribution statistique des molécules et de leur vitesse : uniforme et invariante dans le temps.

A l'équilibre thermique va donc correspondre un équilibre statistique.

Détaillons ces hypothèses statistiques :

#### **a- Uniformité de la densité moléculaire $N_v$ :**

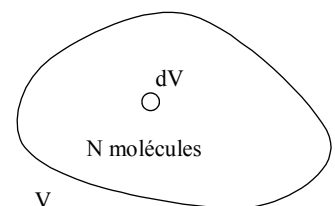
En équilibre thermique et en l'absence d'actions extérieurs (champ de pesanteur notamment), ou pour un récipient dont les dimensions permettent de négliger ces phénomènes, on peut supposer que les molécules n'ont aucune raison de s'accumuler dans une région particulière du récipient.

Un élément de volume mésoscopique  $dV$  contenant  $dN$  molécule, localisé en un point  $P$  permet de définir la densité moléculaire en  $P$  :

$$N_v(P) = dN / dV$$

L'uniformité de  $N_v$  conduit à écrire qu'en tout point  $P$  :

$$N_v = N / V$$



#### **b- Uniformité de la distribution des vitesses :**

Considérons une molécule au hasard. il est impossible de prévoir la vitesse qu'elle aura à un instant  $t$  donné (chaos moléculaire) ; mais on peut prévoir la probabilité que cette vitesse ait une valeur vectorielle

$\vec{V}$  à  $d\vec{V}$  près. C'est à dire que l'on peut prévoir la probabilité que ses composantes  $V_x$ ,  $V_y$  et  $V_z$  aient une valeur  $V_{x0}$ ,  $V_{y0}$  et  $V_{z0}$  à  $dV_x$ ,  $dV_y$  et  $dV_z$  près.

On affirme que pour un gaz en équilibre thermique, donc de température uniforme, cette probabilité est indépendante du point P considéré, de la position dans l'enceinte.

On a même distribution statistique des vitesses en tout point du gaz.

*Remarque : en l'absence d'équilibre thermique, on n'aura pas uniformité des grandeurs précédentes. Cependant, tant que l'on reste dans un milieu gazeux, les modes de distribution répondent aux mêmes propriétés : on peut parler d'homogénéité de ces propriétés. Ce ne serait plus le cas en présence de différentes phases : solide, liquide, gaz...*

### c- Isotropie de la distribution des vitesses :

Puisqu'aucun champ de force ne vient orienter l'espace de façon significative (pesanteur négligeable), aucune direction n'est privilégiée.

La probabilité que la vitesse d'une molécule soit représentée par un vecteur  $\vec{V}_o$  à  $d\vec{V}$  près est indépendante de la direction et du sens du vecteur  $\vec{V}_o$  : elle ne dépendra donc que de son module  $V_o$ .

## II-2 Distribution statistique de Maxwell-Boltzmann :

*N.B. : Cette partie est hors programme. Elle n'est évoquée qu'à titre culturel.*

Nous avons formulé 3 hypothèses simples, naturelles, dans le cadre de l'équilibre thermique.

On peut établir, à partir de ces seules hypothèses, que l'on arrive nécessairement à une description statistique des vitesses des molécules du gaz selon la statistique de Maxwell-Boltzmann :

Une densité de probabilité :  $p(V_x) = p(V_y) = p(V_z)$  avec une expression, pour les composantes de la vitesse selon un axe (Ox) de direction quelconque (isotropie) de forme :

$$p(V_x) = A \cdot \exp\left(\frac{-mV_x^2}{2k_B T}\right)$$

où  $m$  est la masse de chaque molécule,  $T$  la température absolue et  $k_B$  une constante physique fondamentale, appelée constante de Boltzmann :  $k_B = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ .

$A$  est une constante de normalisation (dont la valeur sera telle que la somme des probabilités relatives à toutes les situations possibles vaille 1).

Remarquons que  $k_B T$  a la dimension d'une énergie, et que le terme  $mV_x^2/2$  est un terme d'énergie relatif au mouvement selon (Ox).

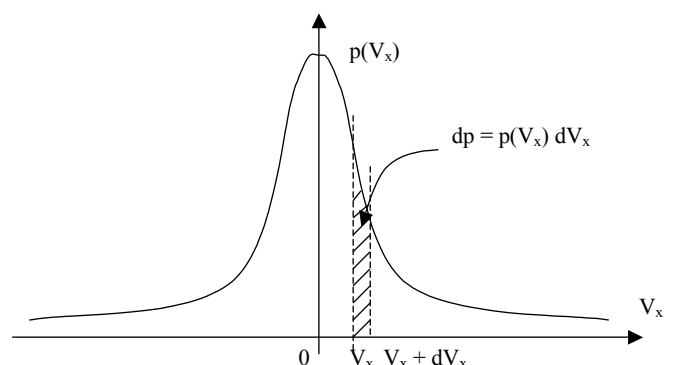
La probabilité (infinitésimale)  $dp$ , d'avoir une composante  $V_x = V_{x0}$  à  $dV_x$  près vaut, par définition :

$dp = p(V_{x0}) \cdot dV_x$  (voir figure)

On peut tracer  $p(V_x)$  :

La distribution de probabilité est décrite par une courbe en cloche, caractéristique, nommée *courbe gaussienne*, correspondant à une fonction  $p(V_x)$  proportionnelle à  $\exp(-\alpha V_x^2)$ .

Cette courbe est symétrique par rapport à l'axe des ordonnées : la fonction  $p(V_x)$  est paire.



Si ce n'était pas le cas, alors un sens ( $\rightarrow$  ou  $\leftarrow$ ) serait privilégié pour  $V_x$ , ce qui se traduirait par un mouvement d'ensemble des molécules dans ce sens selon la direction (Ox).

Ce type de distribution correspond à une fonction caractéristique dite *loi normale* ou *loi de Gauss*, de forme générale  $p(x) = A \cdot \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)$ , où  $\mu$  est la moyenne et  $\sigma$  l'écart-type, déterminant un étalement plus ou moins prononcé de la courbe gaussienne.

On retrouve ce type de loi pour toute propriété résultant d'un grand nombre d'événements aléatoires et indépendants entre eux, portant sur un nombre suffisant d'entités.

Ainsi, la même loi statistique est vérifiée pour la taille des individus composant la population française, ou pour la distribution des notes des candidats sur une épreuve de concours.

A partir de la fonction de distribution  $p(V_x)$ , on peut construire la fonction  $p(V)$  décrivant la distribution de probabilité concernant le module  $V$  de la vitesse des molécules.  $p(V)$  donne accès au calcul de grandeurs statistiques représentatives de la distribution :

$$\text{la vitesse moyenne : } \langle V \rangle = \frac{\int_{\text{moléc}} V \cdot p(V) dV}{\int_{\text{moléc}} p(V) dV} \quad (\text{moyenne arithmétique des vitesses})$$

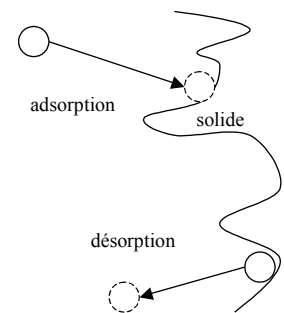
$$\text{la vitesse quadratique moyenne : } V^* = \sqrt{\langle V^2 \rangle} = \left( \frac{\int_{\text{moléc}} V^2 \cdot p(V) dV}{\int_{\text{moléc}} p(V) dV} \right)^{1/2}$$

On retiendra la définition de  $V^*$  (valeur RMS = Root Mean Square), et le fait que c'est une grandeur typique de la distribution statistique des vitesses.  $V^*$  dépend directement de la température absolue  $T$ .

### II-3 Interaction thermique du gaz avec une paroi :

Le gaz va entrer en interaction avec la paroi du récipient qui le contient ou avec la surface de tout corps solide qui est à son contact par l'intermédiaire du choc des molécules qui vont bombarder cette paroi.

A l'échelle microscopique, la surface d'une paroi solide apparaîtra en fait très irrégulière. Des molécules incidentes vont pouvoir se fixer sur la paroi : on parle d'*adsorption*.



Dans le même temps, des molécules précédemment adsorbées vont pouvoir subir une *désorption* : elles sont éjectées de la paroi, avec une vitesse de norme et de direction aléatoire.

La distribution statistique des vitesses des molécules venant s'adsorber dépend de la température du gaz, celle des molécules venant d'être désorbée dépend de la température de la paroi.

Lorsque gaz et paroi sont en équilibre thermique, la présence de la paroi ne doit pas amener de modification dans la distribution cinétique du gaz. En particulier, la vitesse quadratique moyenne des molécules ne doit pas être modifiée. On a vu que cette vitesse quadratique donne une image statistique de la distribution des vitesses et qu'elle dépend de la température.

On devra donc avoir une même vitesse quadratique pour les molécules venant s'adsorber et les molécules ayant subi une désorption :  $V^*_{\text{adsorption}} = V^*_{\text{désorption}}$

Ainsi, l'énergie cinétique moyenne communiquée à la paroi pour chaque molécule adsorbée sera égale à l'énergie cinétique moyenne communiquée par la paroi à chaque molécule se désorbant :

$$e_{c \text{ adsorption}} = \frac{1}{2} m (V^*_{\text{adsorption}})^2 = e_{c \text{ désorption}} = \frac{1}{2} m (V^*_{\text{désorption}})^2$$

Au bilan, il n'y a pas d'échange énergétique entre le gaz et la paroi (les échanges microscopiques se compensent) : gaz et paroi sont en équilibre thermique.

Dans le cas d'un déséquilibre thermique, le processus amènerait à un échange d'énergie par interaction thermique, véhiculé grâce aux chocs moléculaires des molécules dans le gaz et contre la paroi.