

Cours de thermodynamique

Chapitre 3 : interprétation microscopique

Table des matières

1	Introduction	2
2	Ordre de grandeur	2
3	Distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann	2
4	Vitesse quadratique moyenne	3
5	Pression cinétique	4
5.1	Retour sur la loi des gaz parfaits	5
6	Energie interne	5
6.1	Gaz parfait monoatomique	5
6.2	Gaz parfait diatomique	6
6.3	Température cinétique	6

1 Introduction

La thermodynamique étudie les échanges d'énergie à travers le travail et la chaleur à une échelle macroscopique, on étudie souvent une enceinte dans laquelle baigne un fluide, on décrit alors l'évolution des variables d'états, pression, volume, température, etc.

Quels sont les liens de ces variables au niveau microscopique, à l'échelle d'une molécule de fluide ? essayons de répondre à cette question dans ce chapitre.

2 Ordre de grandeur

— Taille d'une molécule : de l'ordre de 10^{-10} m ;

— Nombre de molécules par mètre cube d'air :

On commence par chercher, à l'aide de la loi des gaz parfaits, le nombre de moles de molécules par mètre cube :

$$pV = nRT \implies \frac{n}{V} = \frac{p}{RT} = \frac{1013 \times 10^2}{8,314 \times 300} = 40 \text{ mol.m}^{-3} \quad (1)$$

Pour avoir le nombre de molécules par mètre cube (soit n^*), on multiplie par le nombre d'Avogadro soit environ $6,02 \times 10^{23}$ d'où $n^* = 2,4 \times 10^{25}$ molécules/m⁻³.

— Il est intéressant de calculer la distance entre les molécules :

En inversant la donnée précédente, on obtient le volume occupé par une molécule :

$$\frac{1}{N} = 4,2 \times 10^{-26} \text{ m}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \quad (2)$$

En prenant la racine cubique, on obtient la distance typique entre molécules

$$d = \left(\frac{1}{N}\right)^{\frac{1}{3}} = 3,5 \text{ nm} \quad (3)$$

On peut mettre environ la taille de 10 molécules entre deux molécules.

3 Distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann

On va chercher ici à définir la **vitesse quadratique moyenne**, dont on va se servir pour calculer la pression cinétique, c'est à dire l'expression de la pression dans le cadre de l'interprétation microscopique d'un gaz.

Pour cela on fait appel à la physique statistique, domaine fondé par Boltzmann à partir de 1872. C'est Maxwell qui établit la loi qui donne les vecteurs vitesses des particules d'un gaz à l'équilibre thermodynamique : il s'agit d'une **loi normale**.

Ainsi, on peut tracer l'allure de la distribution des vitesses :

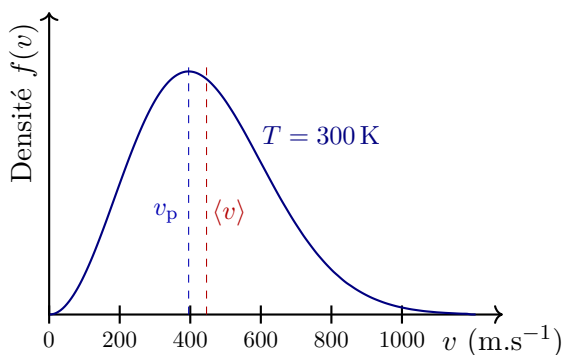


FIGURE 1 – Densité de probabilité pour une particule d'avoir la vitesse v

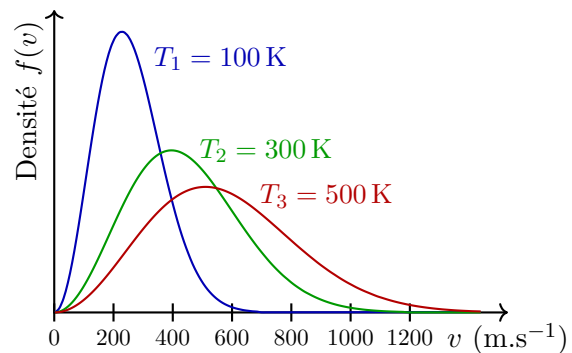


FIGURE 2 – Allure de la distribution de Maxwell-Boltzmann en fonction de la température

Sur le graphe de gauche, la distribution des vitesses est donnée avec en ordonnée la densité de probabilité pour qu'une molécule ait une certaine vitesse et en abscisse la vitesse en question. On dispose alors, pour une température de 300 K, d'un ordre de grandeur des vitesses des molécules, ainsi que la valeur de la vitesse la plus probable v_p et de la vitesse moyenne des molécules $\langle v \rangle$. On peut noter que cette courbe n'est pas symétrique.

Sur le graphe de droite, la distribution des vitesses a été tracée pour différentes températures : on observe un **aplatissement de la courbe au fur et à mesure que la température s'accroît**, et un **décalage de la vitesse la plus probable vers les hautes vitesses**.

Donnons la forme mathématique de cette fonction. Pour cela, on s'intéresse à la **densité de probabilité** $f(v)$ dont l'intégrale donne la probabilité d'avoir une molécule qui a la vitesse v comprise dans un certain intervalle :

$$f(v) = \text{cste} \times v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad \text{et} \quad P(v_1 \leq v \leq v_2) = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv \quad (4)$$

avec m la masse d'une molécule de gaz, et T la température de celui-ci.

La densité de probabilité dépend d'une constante importante de la physique statistique, la **constante de Boltzmann** k_B égale à $1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$. Celle-ci est reliée à la constante des gaz parfaits et au nombre d'Avogadro

$$k_B = \frac{R}{\mathcal{N}_A} \quad (5)$$

La constante qui apparaît est une constante de normalisation, calculée afin que

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1 \quad (6)$$

Cette distribution permet de calculer si on le souhaite la vitesse la plus probable (dérivée de la densité de probabilité qui s'annule), ou bien la vitesse moyenne $\left(\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv\right)$ ou encore la vitesse quadratique moyenne $\left(u = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\int_0^{\infty} v^2 f(v) dv}\right)$.

4 Vitesse quadratique moyenne

Focalisons nous sur cette dernière grandeur puisqu'elle va intervenir dans le calcul de la pression cinétique. On peut donc la définir de plusieurs manières :

Vitesse quadratique moyenne

$$u = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2} = \sqrt{\int_0^{\infty} v^2 f(v) dv} \quad (7)$$

A l'aide de la densité de probabilité de la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann, la dernière expression ci-dessus nous donne :

$$u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (8)$$

Cette vitesse est de l'ordre de 500 m.s^{-1} .

En effet, l'intérêt de cette grandeur est lié à l'isotropie de l'espace : les molécules se déplacent indifféremment dans toutes les directions de l'espace, ainsi en moyenne, lorsqu'une particule se déplace dans le sens des x croissants, une molécule se déplace dans le sens des x décroissants si bien que $\langle v_x \rangle = 0$.

Deux raisons pour lesquelles on s'intéresse plutôt au carré des vitesses :

- C'est lui qui apparaît dans l'expression mathématique de la loi de Maxwell-Boltzmann ;
- Ce carré est lié à l'énergie cinétique des molécules (voir énergie interne microscopique).

Selon l'isotropie de l'espace, on peut écrire

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

5 Pression cinétique

On va s'intéresser ici à l'impact mécanique des molécules sur les parois d'une enceinte qui constitue la grandeur pression. Celle-ci étant le rapport d'une force sur une surface, en utilisant les notions de chocs élastiques en mécanique et de relation fondamentale de la résultante cinétique, on parvient assez vite à une expression.

On considère une molécule de gaz qui se dirige sur un morceau dS de paroi de l'enceinte qui le contient. On travaille pendant un intervalle de temps dt .

Pour simplifier le problème :

- d'après l'isotropie de l'espace, on considère qu'un **sixième des molécules** vont dans la direction de \vec{u}_x , vecteur unitaire horizontal dirigé vers la droite, et vont donc percuter la paroi ;
- chaque molécule a la même **vitesse égale à la vitesse quadratique moyenne**.

D'après la mécanique des chocs élastiques, il y a **conservation** :

- de la **quantité de mouvement** globale ;
- de l'**énergie cinétique** totale.

Alors, la masse de la paroi étant bien plus grande que la masse d'une particule, une particule qui percute horizontalement la paroi avec une vitesse \vec{u} , est renvoyée avec la vitesse $-\vec{u}$.

Voici un schéma de la situation :

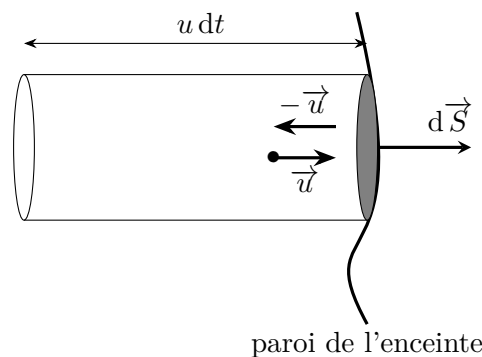


FIGURE 3 – Choc d'une molécule de vitesse u sur la paroi de l'enceinte

Comptage des molécules : pendant le temps dt , les molécules qui peuvent percuter la paroi sont celles contenues dans un cylindre de base dS et de génératrice $u dt$. Si on note n^* le nombre de particules par unité de volume alors on a un nombre de particules percutant la paroi égal à

$$dN = \frac{1}{6} n^* u dt dS$$

Variation de quantités de mouvement :

Calculons la variation de quantité de mouvement d'une molécule

$$d\vec{p}_{\text{molécule}} = \vec{p}_{\text{après}} - \vec{p}_{\text{avant}} = (m(-\vec{u}) - m(\vec{u})) = -2m\vec{u} \quad (9)$$

Alors la paroi subit la variation de quantité de mouvement

$$d\vec{p}_{\text{paroi}} = -d\vec{p}_{\text{molécule}} = 2m\vec{u}$$

Expression de la pression cinétique :

Le morceau de paroi dS subit donc la force due aux impacts des molécules d'expression

$$d\vec{F} = dN \times \frac{d\vec{p}_{\text{paroi}}}{dt} = \frac{1}{6} n^* u 2m\vec{u} dS \quad (10)$$

et donc une pression

$$p = \frac{d\vec{F}}{d\vec{S}} = \frac{1}{3} n^* m u^2 \quad (11)$$

Remarques :

- Les vecteurs \vec{u} et $d\vec{S}$ ayant même sens et même direction, on peut utiliser indifféremment les produits $u d\vec{S}$ et $\vec{u} dS$.
- On ne confondra pas dans cette démonstration la quantité de mouvement, grandeur vectorielle \vec{p} , et la pression p .

Pression cinétique

$$p = \frac{1}{3} n^* m u^2 \quad (12)$$

5.1 Retour sur la loi des gaz parfaits

Avec l'expression de la vitesse quadratique moyenne (8), il est facile de retrouver l'équation d'état des gaz parfaits :

$$p = \frac{1}{3} n^* m u^2 = \frac{1}{3} n^* m \frac{3k_B T}{m} = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T \implies pV = nRT \quad (13)$$

6 Energie interne

6.1 Gaz parfait monoatomique

Il est temps de parler de l'énergie interne, comme son nom l'indique il s'agit de l'énergie due aux molécules d'un gaz, pour un **gaz parfait monoatomique**, on ne compte que l'énergie cinétique de **translation** (pas d'interaction entre atomes, pas de rotation) alors

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^N v_i^2 \quad (14)$$

Or nous avons défini la vitesse quadratique moyenne comme

$$u = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2} \quad (15)$$

Donc

$$U = \frac{1}{2} m N u^2 = \frac{1}{2} m N \frac{3k_B T}{m} = \frac{1}{2} N \frac{3RT}{N_A} = \frac{3}{2} nRT \quad (16)$$

L'énergie interne est proportionnelle à la température

$$U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T \quad (17)$$

Connaissant la relation entre l'énergie interne et la capacité calorifique à volume constant $U = C_V T$ (en considérant C_V indépendante de la température), on obtient une expression simple de la capacité calorifique à volume constant et donc à pression constante :

Capacités calorifiques pour un gaz monoatomique

$$C_V = \frac{3}{2} n R \quad \text{Relation de Mayer} \implies C_p = \frac{5}{2} n R \quad (18)$$

C_V et C_p s'expriment ici en J.K^{-1} .

6.2 Gaz parfait diatomique

On peut évoquer le cas des **gaz parfaits diatomiques** : à l'énergie cinétique de translation dont on s'est servi pour calculer l'énergie interne, on rajoute une énergie due à la **rotation** de la molécule. Si on assimile le facteur 3 de $\frac{3}{2} n R T$ aux degrés de liberté de translation d'un gaz parfait monoatomique, on doit rajouter **deux degrés de liberté de rotation** pour un gaz parfait diatomique, on obtient alors

Cas du gaz diatomique

$$U = \frac{5}{2} n R T \quad ; \quad C_V = \frac{5}{2} n R \quad ; \quad C_p = \frac{7}{2} n R \quad (19)$$

6.3 Température cinétique

Par définition, la **température cinétique est une mesure** de son énergie cinétique microscopique, donc **de son énergie interne**.

Température cinétique

$$T = \frac{2U}{3k_B N} \quad (20)$$

Ressources :

- "Physique Tout-en-un MPSI PCSI PTSI" - Marie-Noëlle Sanz / Anne-Emmanuelle Badel / François Clausset - Editions Dunod 2008 ;
- <https://videos.univ-grenoble-alpes.fr/la-formation/634-cours-de-thermodynamique-1/> ; cours de thermodynamique de Richard Taillet
- <https://www.youtube.com/@physiqueprepa> ; cours de thermodynamique de Nicolas Hergott
- <https://www.lpp.polytechnique.fr/IMG/pdf/thermo.pdf>
- <https://demonstrations.wolfram.com/StatisticalNatureOfMaxwellBoltzmannDistribution/>
- <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-kelvin-353/>