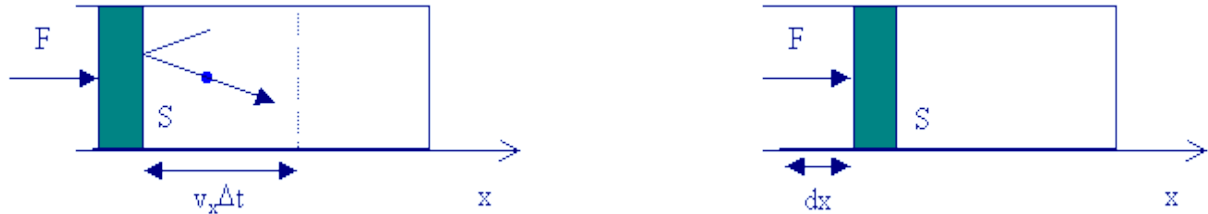


par Gilbert Gastebois

Constante de Boltzmann $k = 1,380\ 650\ 3 \times 10^{-23}$ J/KConstante de Planck $h = 6,626\ 068\ 74 \times 10^{-34}$ J.s

1. Schémas



2. Équation des gaz parfaits

2.1 Données

S section du récipient

V volume du gaz

N nombre de molécules dans le volume V

 $N_v = N/V$ nombre de molécules /m³

P pression du gaz

m masse d'une molécule

v vitesse moyenne des molécules

 $\mathbf{p} = \mathbf{mv}$ quantité de mouvement moyenne d'une molécule

2.2 Relation entre l'énergie, la pression et le volume

La pression résulte des chocs des molécules sur les parois. On suppose que les molécules n'interagissent pas entre elles (gaz parfait)

$P = F/S$ et $F = N_t \Delta p_x / \Delta t$ (Δp_x variation de la composante x de la quantité de mouvement d'une molécule au cours d'un choc, N_t nombre de chocs pendant Δt)

Avant le choc, $p_{x1} = - m v_x$, après le choc, $p_{x2} = m v_x$ donc $\Delta p_x = p_{x2} - p_{x1} = 2 m v_x$

Les molécules qui frappent la paroi pendant l'intervalle de temps Δt sont celles qui ont une vitesse $v_x < 0$ et qui se trouvent à moins de la distance $v_x \Delta t$ (cf. schéma). Leur nombre est donc

$N_t = 1/2 N_v S v_x \Delta t$ (1/2 car seules la moitié des molécules ont un $v_x < 0$)

$F = N_t \Delta p_x / \Delta t = 1/2 N_v S v_x \Delta t \Delta p_x / \Delta t = 1/2 N_v S v_x \Delta p_x = N_v S v_x m v_x = N_v S m v_x^2$

$P = F/S = N_v m v_x^2 = N/V m v_x^2$ donc $P V = N m v_x^2$

$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Les v_i étant les valeurs moyennes, on a $v_x = v_y = v_z$ donc $v_x^2 = v^2/3$

$P V = N m v^2/3 = 2/3 N E_c$ ($E_c = 1/2 m v^2$ est l'énergie cinétique moyenne des molécules)

$N E_c$ représente l'énergie cinétique totale des molécules contenues dans le volume V.

Si les molécules sont monoatomiques cette énergie est l'énergie totale U. Si les molécules ne sont pas monoatomiques, il existe alors une énergie interne entre les atomes et $N E_c < U$.

On définit $\gamma = 1 + 2/3 N E_c / U$ $\gamma = 5/3$ pour les molécules monoatomiques, $7/5$ pour les diatomiques (γ dépend de la température et ne peut être bien compris que dans le cadre de la mécanique quantique^{***})

$$P V = (\gamma - 1) U$$

2.3 Définition de la température

La température est une grandeur qui rend compte de l'agitation thermique, c'est à dire de l'énergie cinétique moyenne des molécules.

T est proportionnelle à E_c : On définit $E_c = 3/2 k T$ ($1/2 kT$ par degré de liberté) k est la constante de Boltzmann

$$E_c = 3/2 k T \quad k = 1,380\ 650\ 3 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

2.4 Équation des gaz parfaits

$$PV = 2/3 N E_c = 2/3 N 3/2 k T = NkT$$

$N = n N_a$ N_a est la constante d'Avogadro = $6,022 \cdot 10^{23}$ et n est le nombre de moles de gaz

$PV = n N_a k T$ On pose $R = N_a k = 8,314 \text{ J/K/mol}$

$$PV = n R T$$

3. Compression adiabatique

3.1 Relation entre P et V

$$PV = (\gamma - 1) U$$

$$U = PV / (\gamma - 1) . \text{ On différencie : } dU = 1/(\gamma - 1) (PdV + VdP)$$

Si on comprime le gaz de dx , on fournit au gaz un travail $dW = F dx = PS dx = - P dV$

(si $dx > 0$, V diminue donc $dV < 0$ et $dV = -Sdx$)

Si le récipient est parfaitement calorifugé, la compression est adiabatique et l'énergie du gaz augmente de dW donc :

$$dU = dW = - P dV$$

$$\text{Donc } - P dV = 1/(\gamma - 1) (PdV + VdP) \Rightarrow - (\gamma - 1) P dV = PdV + VdP$$

$$- \gamma P dV + P dV = PdV + VdP \text{ donc } - \gamma P dV = VdP \text{ et } \gamma dV/V = - dP/P$$

On intègre : $\gamma \ln V = - \ln P + C$ donc

$$\ln V^\gamma = \ln(1/P) + C \text{ donc } V^\gamma = e^{\ln(1/P) + C} = 1/P e^C = K/P \quad (K = \text{constante})$$

$$V^\gamma = K/P \text{ donc } PV^\gamma = K$$

$$PV^\gamma = \text{constante}$$

3.2 Relation entre P et T

$$PV^\gamma = K \text{ et } PV = nRT \text{ donc } (PV)^\gamma = (nRT)^\gamma$$

$$PV^\gamma = (PV)^\gamma / P^{\gamma-1} = (nRT)^\gamma / P^{\gamma-1} = K \text{ donc } T^\gamma / P^{\gamma-1} = \text{constante}$$

$$T^\gamma / P^{\gamma-1} = \text{constante}$$

3.3 Relation entre V et T

$$PV^\gamma = K \text{ et } PV = nRT$$

$$PV^\gamma = PV V^{\gamma-1} = nRT V^{\gamma-1} = K \text{ donc } TV^{\gamma-1} = \text{constante}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante}$$

4. Énergie interne et température

4.1 Relation entre U et T

L'énergie d'une molécule diatomique est composée de l'énergie cinétique du centre d'inertie de la molécule, de son énergie de rotation autour du centre d'inertie et de l'énergie de vibration des atomes. Ces énergies sont quantifiées.

L'énergie cinétique d'une molécule dans un récipient macroscopique a des niveaux très très proches, ce qui fait qu'on peut la considérer comme continue à toute température. Les niveaux d'énergie rotationnelle sont également très proches à température ambiante et on peut aussi la considérer comme continue. En revanche, les niveaux d'énergie vibrationnelle sont très séparés et on doit en tenir compte.

- E_c $\Delta E \ll kT$: Théorie classique : $E_c = 3/2 kT$

- E_{rot} $\Delta E \ll kT$: Théorie classique : $E_{rot} = kT$

- E_{vib} $\Delta E > kT$: Théorie quantique : $E_{vib} < kT$

L'énergie de vibration d'une molécule est similaire à celle de deux masses reliées par un ressort (oscillateur harmonique). On a donc une fréquence de vibration ν . Les niveaux d'énergie sont séparés de $h\nu$ (E_{vib} : 0, $h\nu$, $2 h\nu$, $3 h\nu$, $n h\nu$)

Répartition des molécules sur les niveaux : Si on a N_0 sur le niveau 0, on a $N_1 = N_0 e^{-h\nu/kT}$ molécules sur le niveau 1, $N_2 = N_0 e^{-2h\nu/kT}$ molécules sur le niveau 2 et $N_n = N_0 e^{-nh\nu/kT}$ sur le niveau n

L'énergie totale de vibration de l'ensemble des molécules sera donc :

$$NE_{vib} = 0 + N_1 E_1 + N_2 E_2 + \dots + N_n E_n = N_1 h\nu + 2 N_2 h\nu + \dots + n N_n h\nu$$

$$NE_{vib} = N_0 h\nu e^{-h\nu/kT} + 2 N_0 h\nu e^{-2h\nu/kT} + \dots + n N_0 h\nu e^{-nh\nu/kT} + \dots = N_0 h\nu (x + 2 x^2 + 3 x^3 + \dots + n x^n + \dots) \text{ en posant } x = e^{-h\nu/kT}$$

$$NE_{vib} = N_0 h\nu (x + 2 x^2 + 3 x^3 + \dots + n x^n + \dots) = N_0 h\nu x (1 + 2 x + 3 x^2 + \dots + n x^{n-1} + \dots)$$

$$NE_{vib} = N_0 h\nu x \sum((n+1) x^n)$$

Le nombre total N de molécules est la somme des molécules se trouvant à chaque niveau :

$$N = N_0 + N_1 + N_2 + \dots + N_n + \dots$$

$$N = N_0 + N_0 e^{-h\nu/kT} + N_0 e^{-2h\nu/kT} + \dots + N_0 e^{-nh\nu/kT} = N_0 (1 + x + x^2 + \dots + x^n + \dots) \text{ donc}$$

$$N_0 = N / (1 + x + x^2 + \dots + x^n + \dots)$$

$$N_0 = N / \sum x^n$$

$$NE_{vib} = N h\nu x (\sum(n+1)x^n) / \sum x^n$$

Or $\sum(n+1)x^n$ est le développement de Taylor de $1/(1-x)^2$ et $\sum x^n$ est celui de $1/(1-x)$ et

$$\text{donc } \sum(n+1)x^n / \sum x^n = 1/(1-x)$$

$$NE_{vib} = N h\nu x / (1-x) = N h\nu / (1/x - 1) \quad 1/x = e^{h\nu/kT} \text{ donc}$$

$$E_{vib} = h\nu / (e^{h\nu/kT} - 1)$$

$$U = N (E_c + E_{rot} + E_{vib})$$

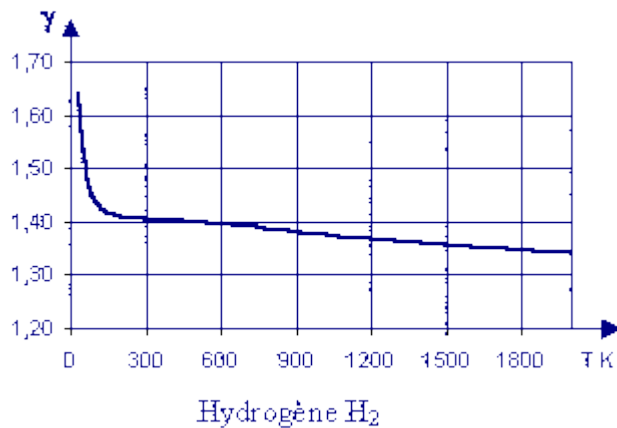
$$E_c : 3 \text{ degrés de liberté donc } E_c = 3/2 kT$$

$$E_{rot} : 2 \text{ degrés de liberté donc } E_c = 2/2 kT = kT \quad (2 \text{ degrés de liberté autour des 2 axes perpendiculaires à l'axe de la molécule)$$

$$E_{vib} = (h\nu/kT / (e^{h\nu/kT} - 1)) kT$$

$$U = N (5/2 + h\nu/kT / (e^{h\nu/kT} - 1)) kT$$

4.2 Relation entre γ et T



$$\gamma = 1 + \frac{2}{3} \frac{NE_c}{U}$$

$$E_c = \frac{3}{2} kT \quad \text{donc} \quad \gamma = 1 + \frac{NkT}{U}$$

$$U = N \left(\frac{5}{2} + \frac{hv/kT}{e^{hv/kT} - 1} \right) kT$$

donc

$$NkT/U = 1 / \left(\frac{5}{2} + \frac{hv/kT}{e^{hv/kT} - 1} \right)$$

et donc

$$\gamma = 1 + \frac{1}{\left(\frac{5}{2} + \frac{hv/kT}{e^{hv/kT} - 1} \right)} \quad (\text{Valable pour } T > 200K)$$

A température ambiante, $T = 300K$ et $kT = 0,026 \text{ eV}$ et pour les molécules diatomiques usuelles O_2 ou N_2 , hv est voisin de $0,25 \text{ eV}$, donc hv/kT vaut environ 10 et $hv/kT / (e^{hv/kT} - 1) = 4,5 \cdot 10^{-4}$ très inférieur à $5/2$ donc $\gamma = 1 + 1 / (5/2 + 4,5 \cdot 10^{-4}) = 1 + 2/5 = 7/5 = 1,4$ (valeur expérimentale)

A haute température, hv/kT devient très faible et $hv/kT / (e^{hv/kT} - 1)$ tend vers $hv/kT / (1 + hv/kT - 1) = 1$ donc

$\gamma = 1 + 1 / (5/2 + 1) = 9/7 = 1,286$ (valeur qu'on approche à haute température pour les molécules légères ou à température ambiante pour des molécules très lourdes comme I_2 qui a une fréquence de vibration plus faible ce qui fait que hv/kT est assez petit même à température ambiante)

Quand hv/kT devient petit, un très grand nombre de niveaux sont occupés ce qui redonne le résultat classique ou l'énergie n'est pas quantifiée et vaut kT ($1/2 kT$ pour l'énergie cinétique de vibration et $1/2 kT$ pour son énergie potentielle), ce qui donne $\gamma = 9/7$

A basse température, hv/kT est très grand et on n'a plus aucune contribution de la vibration à l'énergie, mais en plus, les niveaux de rotation les plus élevés commencent à se dépeupler au profit des niveaux les plus bas et E_{rot} diminue et devient inférieure à kT et ainsi U diminue et γ augmente.

Si la température diminue beaucoup, E_{rot} tend vers 0 et U tend vers $NE_c = 3/2 NkT$ et γ tend vers $1 + 1/(3/2) = 5/3 = 1,667$ (valeur de γ pour les molécules monoatomiques comme H_e)