

Physique Générale C
Semestre d'automne (11P090)
Notes du cours basées sur le livre
Physique
de Eugene Hecht, éditions De Boeck

Chapitre 20

Enseignante:
Anna Sfyrla

Assistant(e)s:
Mireille Conrad
Tim Gazdic
Jean-Marie Poumirol
Rebecka Sax
Marco Valente

Bibliographie

- [1] Eugene Hecht, Physique, éditions De Boeck.
- [2] Eugene Hecht, College Physics, Schaum's outlines.
- [3] Randall D. Knight, Physics for Scientists and Engineers, Pearson.
- [4] Yakov Perelman, Oh, la Physique!, Dunod.

Table des matières

20 Propriétés thermiques de la matière	1
20.1 Température	1
20.2 Dilatation thermique des solides	2
20.3 Lois des gaz parfaits	5
20.4 Gaz réels	7
20.5 Diagramme des phases	9
20.6 Théorie cinétique	9

Propriétés thermiques de la matière

Les trois derniers chapitres de ce cours sont consacrés à l'étude de l'énergie interne emmagasinée par le mouvement et l'interaction des atomes d'un système. Cette discipline est appelée *physique thermique* ou *thermodynamique* et elle traite dans ce chapitre la température, le transfert d'énergie et la transformation de l'énergie, dans les deux prochains chapitres.

La température est une grandeur fondamentale comme la masse et le temps. Elle est habituellement associée à la concentration d'énergie thermique dans un système matériel. L'énergie thermique est une forme d'énergie interne d'un système caractérisé par trois variables: pression (P), volume (V) et température (T). Macroscopiquement, on étudie les variations de (P,V,T) sous forme de chaleur au moyen des lois de la thermodynamique. Microscopiquement, les quantités (P,V,T) sont associées à la quantité de mouvement et l'énergie cinétique des molécules du système.

20.1 Température

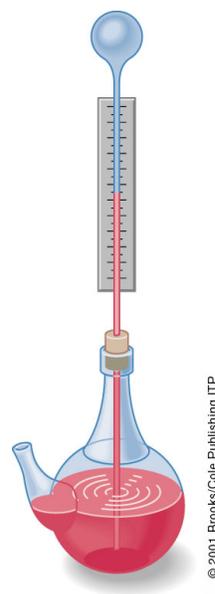
Comme beaucoup d'autres grandeurs physiques, on a su mesurer la température avant de la comprendre. Galilée semble être le premier à avoir inventé (vers 1592) un dispositif pour indiquer le "degré d'échauffement" (figure 20.1).

En explorant le comportement de la matière à l'aide du thermomètre, rapidement évolué par rapport à la première version de Galilée, on a trouvé que certains phénomènes survenaient à des températures fixes. Boyle, Hooke et Huygens remarquèrent indépendamment vers 1665 que ce fait pourrait fournir un point de référence fiable pour tout thermomètre. Hooke proposa d'utiliser le point de congélation de l'eau et Huygens son point d'ébullition.

L'échelle encore employée dans certains pays, comme les États-Unis, a été conçue par un fabricant d'instruments G.D.Fahrenheit (1717). Ne voulant pas utiliser des valeurs négatives, il a mis le 0 à la température la plus froide qu'il pouvait alors atteindre, celle d'un mélange d'eau, de glace et de sel de mer. Il mit le point de référence supérieur à la température normale du corps humain, qu'il prit à 96. La distance entre ces deux points est divisée en 96 parties égales, ce qu'on appelle aujourd'hui degrés Fahrenheit.

L'échelle qui est encore dans les travaux scientifiques modernes est associée au nom d'un homme qui ne fut pas le premier à la proposer. Anders Celsius (1742) utilisa les points de congélation et d'ébullition de l'eau comme points de référence et partagea cet intervalle en 100 parties égales. Mais étrangement, il mit le point de congélation à 100°C et le point d'ébullition à 0°C. Cette échelle était connue sous le nom de l'échelle centigrade

Figure 20.1: Le thermoscope de Galilée n'est pas appelé thermomètre parce que l'échelle était arbitraire. La boule de la traille d'un oeuf est placée au sommet et joue le rôle d'un détecteur. Le volume du gaz qu'elle contient augmente ou diminue selon de degré d'échauffement et le niveau du liquide monte ou descend.



de température, ou, de nos jours, échelle Celsius.

Comme l'échelle Fahrenheit va de 32°C à 212°C correspondant à un total de 180 divisions et l'échelle Celsius va de 0°C à 100°C , les relations de transformation de degrés Celsius à degrés Fahrenheit, et vice-versa, sont:

$$T_{\text{F}} = 32^{\circ} + (9/5)T_{\text{C}} \quad \text{ou} \quad T_{\text{C}} = (5/9)(T_{\text{F}} - 32^{\circ})$$

Par exemple, la température du corps humain est 98.6°F que est équivalent à 37°C .

Température absolue et zéro absolu Les échelles de Fahrenheit et de Celsius n'ont que très peu de lien avec la nature fondamentale du concept de température. Est-ce qu'il y a un lien fondamental entre la notion de température, la matière et l'énergie? Est-ce qu'il y a un zéro universel de température? La réponse est oui. Ce zéro est appelé *zero absolu de température*. Nous verrons dans la suite le lien entre ce zéro absolu de température, la matière et l'énergie.

Lorsqu'on diminue la température d'un gaz à volume constant, la pression varie linéairement jusqu'à la liquéfaction du gaz. Le processus s'arrête alors brusquement. Presque tous les gaz ont ce comportement. Quand on prolonge cette droite vers les basses températures, elle croise l'axe de pression nulle à une température qui est la même pour tous les gaz: -273.15°C . C'est le *zéro absolu* (voir sur la figure 20.2 pour une démonstration graphique).

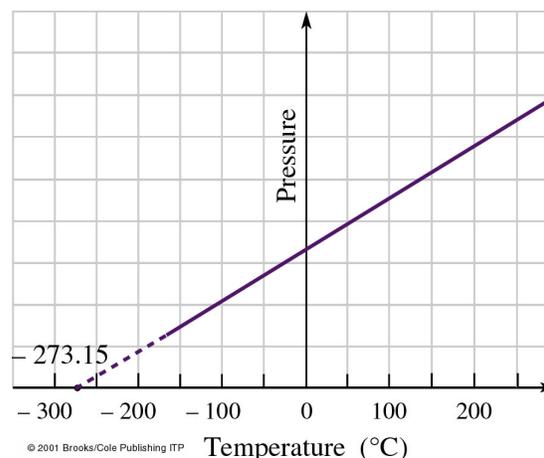
William Thomson (devenu plus tard Lord Kelvin) proposa en 1848 une échelle absolue de température qui était en parfait accord avec les résultats du thermomètre à gaz à volume constant. Son évolution est la définition moderne de la *température thermodynamique* ou *absolue* en Kelvin (K):

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$

20.2 Dilatation thermique des solides

L'homme s'est très tôt aperçu que la plupart des matériaux se dilatent lorsqu'ils sont chauffés. Néanmoins, il fallut attendre la mesure de la température pour qu'une étude

Figure 20.2: Variation de la pression d'un gaz, à volume constant, en fonction de la température. Si le gaz se refroidit, ses atomes perdent une partie de leur énergie thermique; ils se déplacent alors plus lentement et entrent en collision avec les parois de l'enceinte moins fréquemment et moins énergiquement. Par conséquent, la pression dans l'enceinte diminue. Tous les gaz se comportent essentiellement de la même façon. Leurs graphiques de P en fonction de T sont tous des droites de pentes différentes, mais qui coupent toutes l'axe de la température ($P = 0$) au même point, le zéro absolu -273.15°C . La situation est similaire pour une variation du volume à pression constante.



quantitative de la **dilatation thermique** devienne possible. Les premiers thermomètres, eux-mêmes, utilisaient le changement du volume des gaz et des liquides, ce qui a été une raison de plus pour étudier l'effet.

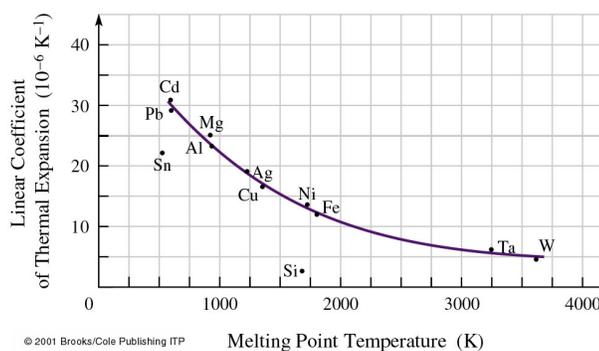
Dilatation linéique: Pour des solides longilignes, on trouve:

$$\Delta L = L_0 \alpha \Delta T$$

Ici ΔT peut être exprimée soit en $^\circ\text{C}$, soit en kelvins, car la variation de température est la même dans les deux échelles. Le coefficient α est le **coefficient de dilatation linéique**. L'expérience montre que c'est une grandeur caractéristique du matériau.

La dilatation est un résultat des propriétés atomiques des matériaux. En chauffant un corps, les amplitudes de vibration de ses atomes augmentent ainsi que les distances qui les séparent. Plus le point de fusion d'un matériau est élevé, plus la liaison interatomique est forte et plus le coefficient de dilatation linéique est petit (figure 20.3).

Figure 20.3: Plus le point de fusion d'un matériau est élevé, plus la liaison interatomique est forte et plus le coefficient de dilatation linéique est faible.



Dilatation volumique: Solides et liquides Utilisant la même procédure que plus haut, nous pouvons écrire une expression de la variation du volume ΔV d'une substance, lorsqu'elle subit une variation de température ΔT ; on trouve:

$$\Delta V = \beta V_0 \Delta T$$

Ici, V_0 est le volume initial et β est le coefficient de *dilatation volumique*. Notons que les valeurs de ce coefficient pour les liquides sont environ 50 fois plus grandes que pour

Matériau	α (K ⁻¹)	β (K ⁻¹)	Temp. (°C)
Aluminium	22.1×10^{-6}		-23
Aluminium	23.0×10^{-6}	72×10^{-6}	20
Aluminium	33.5×10^{-6}		527
Ciment	$\sim 12 \times 10^{-6}$	$\sim 35 \times 10^{-6}$	20
Acier	12×10^{-6}	36×10^{-6}	20
Verre (Pyrex)	3×10^{-6}	9×10^{-6}	20

Tableau 20.1: Les coefficients de dilatation linéique (α) et volumique (β) pour certains solides à des températures différentes.

Matériau	β (K ⁻¹)	Temp. (°C)
Acétone	1487×10^{-6}	20
Mercure	181×10^{-6}	20
Ether	1630×10^{-6}	20
Eau	207×10^{-6}	20

Tableau 20.2: Les coefficients de dilatation volumique (β) pour certains liquides

les solides, ce qui est prévisible. La faible force intermoléculaire caractéristique de l'état liquide est la raison pour laquelle les liquides sont à la fois plus compressibles et se dilatent thermiquement plus que les solides. En règle générale, β diminue si la température absolue diminue et tend vers zéro lorsque T s'approche de 0 K.

On peut montrer qu'en général, $\beta \approx 3\alpha$. Si les cotés d'un volume varient de L à $(L + \Delta L)$, la variation de volume s'écrit (négligeant les termes en ΔL^2 et ΔL^3 dans ce développement:

$$\Delta V = (L_0 + \Delta L)^3 - L_0^3 \approx 3L_0\Delta L = 3V_0\Delta L/L_0 \Rightarrow$$

$$\Delta V = 3V_0\alpha\Delta T$$

soit $\beta \approx 3\alpha$.

Exemple 20.2.1. Un tableau d'affichage dans un stade en plein air est soutenu par une poutre en acier. La poutre mesure 12 m de long au moment de la pose un jour d'hiver à 0°C. Quelle sera sa longueur un jour d'été à 32°C?

Solution

Avec $\alpha = 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\Delta V = \alpha V_0 \Delta T = 4.6 \times 10^{-3} \text{ m}$.

Exemple 20.2.2. Un automobiliste fait le plein avec 56 litres d'essence à 10°C. Il rentre chez lui et gare sa voiture dans un garage à 20°C. Quelle quantité d'essence risque de s'échapper du réservoir? Supposez que le réservoir soit en acier. $\beta_{\text{essence}} = 950 \times 10^{-6} \text{ K}$ et $\beta_{\text{acier}} = 36 \times 10^{-6} \text{ K}$

Solution Calculons d'abord la variation de volume de l'essence: Volume de 56 litres = 56 dm³ = 0.056 m³. Le ΔT est de 10 degrés.

$$\Delta V_e = \beta_e V_e \Delta T = 5.32 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

Le volume du réservoir en acier augment de:

$$\Delta V_r = \beta_r V_r \Delta T = 0.202 \times 10^{-4} \text{m}^3$$

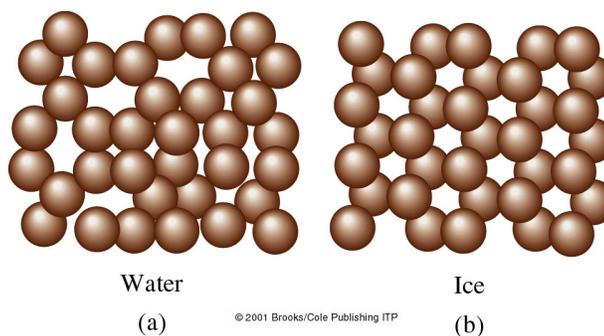
Ainsi le volume qui déborde vaut: $\Delta V_e - \Delta V_r = 0.51 \times 10^{-3} \text{m}^3 = 0.51 \text{ litres}$. Quand un objet se dilate ou se contracte, toutes les cavités ou déformations de l'objet se dilatent ou se contractent proportionnellement.

Cas particulier de l'eau L'eau est spécialement importante pour nous; son comportement physique a donc un grand intérêt. Comme la majorité des liquides, l'eau se contracte légèrement en refroidissant, et de ce fait, devient un peu plus dense. Cependant, et c'est un comportement unique, la densité de l'eau augmente progressivement jusqu'à 277.13 K (3.98°C) où elle passe par un maximum, puis elle diminue légèrement jusqu'à la congélation à 0°C.

Ce phénomène s'explique en considérant la structure moléculaire de l'eau. L'eau se cristallise en une structure ordonnée qui prend plus d'espace que la structure en phase liquide. Ainsi, au-dessous de 3.98°C le volume du liquide augmente et la masse volumique diminue. La masse volumique de l'eau à 273 K (0°C) est 999.8 kg/m³ tandis que celle de la glace est seulement 917 kg/m³. C'est pour ça qu'un iceberg flotte. En baissant encore la température, la glace se contracte et elle continue à se contracter jusqu'à $\approx 75 \text{ K}$. Ce comportement de l'eau solide flottant dans l'eau liquide est une rareté. Il y a quelques autres substances, telles que le bismuth, l'antimoine et la fonte qui ont un comportement analogue; mais en règle générale, les substances à l'état solide sont plus denses qu'à l'état liquide.

Conséquences pour la vie aquatique: oxygénation des lacs en profondeur et tout plan d'eau gèle de haut en bas. Ainsi, la vie aquatique peut se maintenir par grand froid.

Figure 20.4: (a) Les molécules d'eau en phase liquide forment de petits groupements peu ordonnés. (b) Quand le solide se forme, les molécules se disposent en une structure cristalline hautement ordonnée.



20.3 Lois des gaz parfaits

Parce qu'un gaz se répand pour remplir le récipient qui le contient, un gaz n'obéit pas à une simple loi de variation de volume avec la température. La quantité de gaz dans un récipient donné contribue à déterminer la pression à l'intérieur et c'est cette pression P , avec la température T , le volume V du récipient et la masse m du gaz qui sont les observables. Nous développons dans la suite une formule qui lie toutes ces variables en une *équation d'état*.

Les 3 lois suivantes décrivent le comportement des gaz sous des conditions bien définies. Ce sont des relations fondamentales établies expérimentalement:

- **Loi de Boyle-Mariotte:**

$$PV = \text{constante} \quad [T \text{ constante}]$$

P en fonction de V est une hyperbole.

- **Loi de Gay-Lussac:**

$$P/T = \text{constante} \quad [V \text{ constant}]$$

Quand le volume d'un gaz reste constant, la pression absolue d'une quantité de gaz varie proportionnellement à la température.

- **Loi de Charles:**

$$V/T = \text{constante} \quad [P \text{ constante}]$$

La loi de Charles reflète la relation $\Delta V = V_0 \beta \Delta T$; la pente $\Delta V / \Delta T$ est une constante.

NB: Dans ces lois, T est la température absolue, mesurée en K.

Les trois lois précédentes suggèrent que pour une quantité donnée du gaz:

$$\frac{PV}{T} = \text{constante}$$

Si la masse m du gaz varie aussi, la loi qui décrit le comportement du gaz est:

$$PV = b m T$$

Pourtant, la masse des particules individuelle joue un rôle moins important que le nombre total de particules. Ainsi, l'expérience montre que la constante b prend une valeur différente selon les gaz, sauf si on utilise le *nombre de moles* n plutôt que la masse:

$$PV = n R T \tag{20.1}$$

où R est la constante des gaz parfaits qui prend la même valeur pour tous les gaz:

$$R = 8.314510 \pm 0.000070 \text{ J/mol K}$$

appelée **la constante universelle des gaz**. Un gaz qui obéit à l'équation 20.1 est un *gaz parfait* et cette équation est connue comme la **loi des gaz parfaits**.

Le nombre total de molécules, N , est lié au nombre de moles, n , par le nombre d'Avogadro: $N = n N_A$. Alors:

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

où k_B est la constante de Boltzmann:

$$k_B = \frac{R}{N_A} = (1.380658 \pm 0.000012) \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

et correspond à l'énergie par molécule par degré de température absolue. La loi des gaz parfaits s'écrit alors:

$$PV = N k_B T \tag{20.2}$$

Cette expression est une autre façon de dire la même chose et la constante de Boltzmann est, en fait, l'une des constantes fondamentales de la nature.

Exemple 20.3.1. Un réservoir de volume 1 m^3 est rempli d'air à 20 fois la pression atmosphérique à 0°C . Quel sera le volume occupé par ce gaz à 1 atm à 20°C ?

Solution Comme $PV/T = \text{constante}$, on peut écrire:

$$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f} \Rightarrow V_f = \frac{P_i V_i T_f}{T_i P_f} = 21.5 \text{ m}^3$$

Notez: (a) Il faut utiliser les températures absolues (Kelvin). (b) L'augmentation de volume provient principalement de la diminution de pression.

Exemple 20.3.2. Déterminez le volume d'une mole de n'importe quel gaz qui se comporte comme un gaz parfait dans les Conditions Normales de Pression et de Température (CNTP).

Solution

$$V = \frac{n R T}{P} = 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

Une mole de n'importe quel gaz parfait occupe 22.4 litres sous CNTP (0°C , 1 atm).

Question pour réfléchir. Nous avons deux boîtes qui ont le même volume. Un de deux est remplis avec d'hélium. L'autre a la même masse d'azote. On a la même pression dans les deux cas. Quelle est la relation entre les deux températures?

- (a) $T_{He} > T_N$
- (b) $T_{He} < T_N$
- (c) $T_{He} = T_N$

20.4 Gaz réels

Correction à la description d'un gaz parfait Dans un *gaz parfait* les molécules sont ponctuelles et sans interactions, sauf lors de collisions élastiques. Dans un *gaz réel*, les molécules ont un volume propre et interagissent à distance.

Il faut alors apporter deux corrections à la description d'un gaz parfait pour approcher celle d'un gaz réel:

- Les molécules ont une taille finie dont il faut tenir compte.
- Il existe une force d'interaction entre les molécules, donc elles ne se comportent pas comme des particules indépendantes.

Ces deux corrections résultent à deux équations suivantes:

- L'**équation d'état de Clausius** corrige le volume V pour la taille finie des molécules:

$$P(V - nb) = n R T, \text{ ou } P(v - b) = R T$$

où $v = V/n$ le volume occupé par une mole. Le paramètre b tient compte du volume occupé par les molécules dans chaque mole, qui est égal au volume non disponible par mole de gaz.

- L'**équation d'état de van der Waals** corrige la pression P pour l'existence d'une force d'interaction entre les molécules:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R T$$

Le paramètre a tient compte des forces intermoléculaires dans le gaz. Les constantes a et b sont différentes pour chaque gaz.

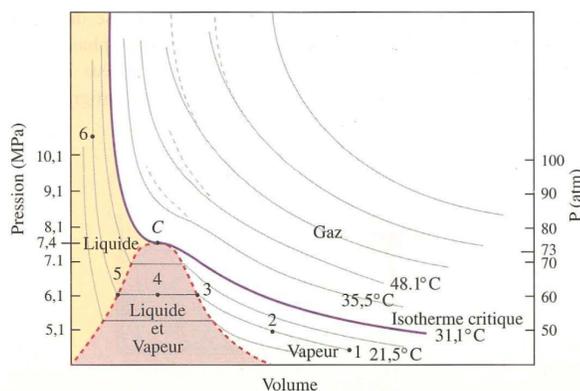
N.B.: Aucune des nombreuses équations d'état proposées à ce jour ne décrit exactement le comportement de tous les gaz.

Liquéfaction Une quantité donnée d'un gaz parfait à une température fixe obéit à la relation $PV = \text{constante}$. Le graphique de P en fonction de V pour une valeur de T donnée est une hyperbole. Les lignes qui correspondent aux différentes températures sont les isothermes. Quand on construit le même type de diagramme PV pour des gaz réels, on trouve certaines différences importantes. Nous pouvons voir cela sur la figure 20.5:

- Les courbes en pointillé représentent le comportement d'un gaz parfaits.
- Les courbes en continu représentent le comportement d'un gaz réel.
- La courbe C illustre le comportement d'un gaz à une température critique et le point c porte le nom de **point critique**. C'est un point sous lequel un gaz devient liquide lorsqu'on lui applique une pression suffisante tandis qu'au-dessus, aucune pression ne peut le faire changer d'état.

À noter qu'il est impossible de liquéfier un gaz qui n'est pas refroidi sous sa température critique.

Figure 20.5: Isothermes du dioxyde de carbone. Au-dessous de l'isotherme critique (en pourpre) et à droite du point C , le CO_2 existe à l'état de vapeur non saturée. Le liquide et la vapeur saturée coexistent dans la région du milieu (en pourpre) et le liquide existe seul dans la région de gauche (en orange).



20.5 Diagramme des phases

La figure 20.6 est un diagramme typique dans le plan PT , appelé *diagramme des phases*; il résume les relations entre les phases solide, liquide et gazeuse d'une substance, ici l'eau. On identifie:

- La courbe de vaporisation ou d'ébullition, courbe OC (liquide-vapeur); elle correspond à la pression de vapeur saturante. Le point C est le point critique, le point où le liquide et le gaz coexistent à la même densité et ne peuvent pas être différenciés.
- La courbe de fusion, courbe solide-liquide; à toute pression au-dessus du point O correspond une température à laquelle un solide pur est en équilibre avec son état liquide.
- Le point triple, point O ; toutes les trois phases coexistent en équilibre.
- La courbe de sublimation, courbe solide-vapeur; en augmentant la température d'un solide soumis à une pression fixe au-dessous de celle du point triple, on le fait passer directement de l'état solide à l'état de vapeur. Les forces de liaison intermoléculaires dans la glace sont si faibles que même à la température ambiante, elle peut se transformer directement en vapeur. Le processus inverse a lieu en abaissant la température à une pression fixe inférieure à celle du point triple: la vapeur se condense directement à l'état solide.

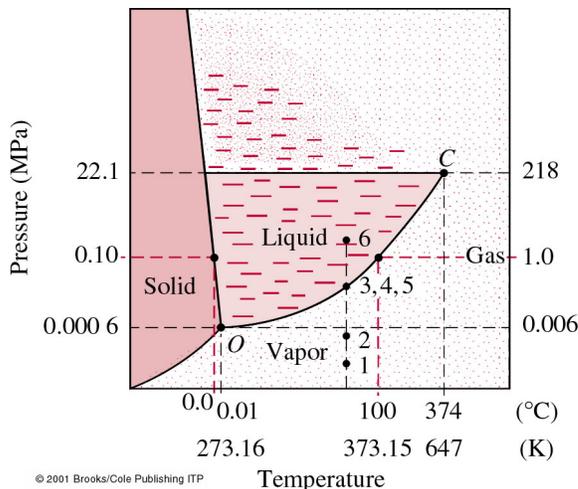


Figure 20.6: Diagramme des phases de l'eau. Si nous prenons un bloc de glace à la pression atmosphérique et si nous augmentons lentement sa température, il fond complètement à 273 K (0°C) et reste liquide jusqu'à 373 K (100°C), où il s'évapore complètement. La courbe de fusion de l'eau s'élève vers la gauche: Seules les substances qui se dilatent en atteignant le point de congélation, comme l'eau, présentent un tel comportement (e.g. celle du CO₂ s'élève vers la droite).

20.6 Théorie cinétique

Le fait que la matière soit constituée d'atomes qui se déplacent constamment dans toutes les directions a été établi à partir des lois de la mécanique classique et porte le nom de théorie cinétique. Cette théorie permet de relier l'énergie cinétique moyenne des molécules du gaz à la température en Kelvin.

Un gaz réel à faible pression et loin du point de liquéfaction se comporte en pratique comme un gaz parfait et peut être étudié en utilisant cette théorie qui repose sur les hypothèses suivantes:

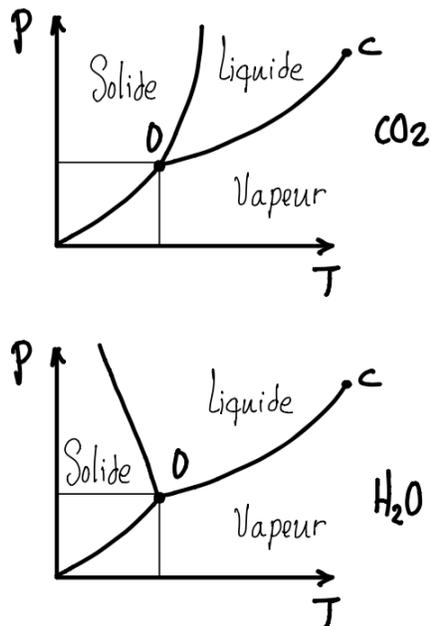


Figure 20.7: Comparaison qualitative entre les diagrammes de phase de CO_2 et de H_2O .

- Le volume du récipient contient un très grand nombre N de molécules de masse m qui se déplacent sans direction précise avec des vitesses différentes.
- La distance moyenne d entre les molécules est très supérieure à leur diamètre D , $d \gg D$.
- Les molécules obéissent aux lois de la mécanique classique et n'interagissent que lorsqu'elles entrent en collision (on néglige les forces d'attraction entre elles en dehors des collisions).
- On considère que les chocs entre molécules ou avec les parois rigides du récipient sont parfaitement élastiques.

La pression exercée par le gaz sur les parois est attribuable aux collisions des molécules contre ces parois. Lors d'une collision, la grandeur de la force exercée équivaut au taux de variation de la quantité de mouvement: $F = \Delta p / \Delta t$.

La figure 20.8 représente un récipient de volume L^3 , fermé par un piston. La pression exercée sur le piston est due aux millions de chocs qu'il subit chaque seconde de la part des molécules du gaz.

Considérons une molécule seule. Le mouvement d'une molécule de masse m peut être décomposé selon les directions x , y et z . Lors d'une collision élastique d'une molécule sur la paroi normale à x , seule la composante x est renversée, les composantes y et z de sa vitesse restent inchangées.

Alors le changement à la quantité de mouvement à cause de cette collision est:

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

et le temps mis pour parcourir un volume de côté L et surface A est:

$$\Delta t = \frac{2L}{v_x}$$

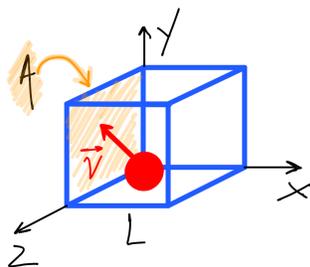


Figure 20.8: Une molécule; seule la composante v_x change de direction lors de la collision avec la surface.

Le taux de transfert de la quantité de mouvement au piston correspond à la force moyenne exercée par cette seule particule sur le piston.

Pour N molécules avec des vitesses différentes:

$$F = \frac{m}{L}(v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + v_{x3}^2 + \dots + v_{xN}^2) = \frac{m}{L}N(\overline{v_x^2})$$

où $\overline{v_x^2} = (v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + v_{x3}^2 + \dots + v_{xN}^2)/N$.

D'après Pythagore, la vitesse moyenne exprimée en fonction des composantes s'écrit:

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

Puisque les particules se déplacent dans toutes les directions avec la même probabilité:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

d'où $\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}$. Dès lors, la force s'écrit:

$$F = N \frac{m}{L} \overline{v_x^2} = N \frac{m}{3L} \overline{v^2}$$

et la pression devient:

$$P = \frac{F}{A} = N \frac{m}{3LA} \overline{v^2} = N \frac{m}{3V} \overline{v^2}$$

Cette dernière équation peut s'écrire:

$$PV = \frac{1}{3}Nm\overline{v^2}$$

En nous rappelant que l'énergie cinétique de translation d'un objet est $E_C = \frac{1}{2}mv^2$, on peut écrire:

$$PV = \frac{1}{3}Nm\overline{v^2} \Rightarrow PV = \frac{2}{3}N\left(\frac{1}{2}m\overline{v^2}\right) = \frac{2}{3}N\overline{E_C}$$

En comparant avec l'équation des gaz parfaits, $PV = Nk_B T$, on trouve que la température peut être écrite en terme de l'énergie cinétique moyenne de translation des molécules du gaz:

$$T = \frac{2}{3} \frac{1}{k_B} \overline{E_C} \quad (20.3)$$

ce qui mène à la conclusion suivante:

La température d'un gaz parfait est proportionnelle à la moyenne de l'énergie cinétique de translation de ses molécules et ne dépend pas de la nature du gaz.

Vitesse des molécules dans un gaz

Nous déduisons de l'équation 20.3 et du fait que $\overline{E_C} = \frac{1}{2}m\overline{v^2}$:

$$\overline{v^2} = \frac{3k_B T}{m}$$

C'est la moyenne du carré de la vitesse. Si nous prenons sa racine carrée, nous obtenons une quantité appelée *vitesse quadratique moyenne*:

$$v_{qm} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

Cette vitesse ressemble à la vitesse moyenne, mais elle n'est pas la vitesse moyenne. En effet, une analysis statistique montre que

$$\bar{v} = 0.92 v_{qm}$$

Mais quelle distribution suivent ces vitesses? Les molécules d'un gaz réel subissent un très grand nombre de collisions les unes avec les autres, $\sim 10^5$ collisions par cm parcouru. L'effet de ce très grand nombre de collisions n'est pas de réduire les vitesses des molécules ou de les rendre égales, mais de les distribuer selon une loi de distribution particulière avec des vitesses allant de zéro à l'infini. C'est le physicien écossais J.C.Maxwell qui était le premier à trouver la distribution des vitesses des molécules d'un gaz. Son résultat, connu sous le nom de *distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann* est le suivant:

$$P(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (20.4)$$

Pour un gaz donné, la distribution de Maxwell dépend uniquement de la température. La surface sous ces courbes comprise entre 2 vitesses quelconques est égale au pourcentage du nombre total de molécules, N , qui ont une vitesse dans cet intervalle (la surface totale sous la courbe est 100%). Pour obtenir le nombre de particules dans cet intervalle de vitesse, il faut multiplier ce pourcentage par le nombre total de particules, N . La majorité des vitesses est concentrée autour de v_{qm} et seulement 1 molécule sur 10000 a une vitesse supérieure à $3v_{qm}$.

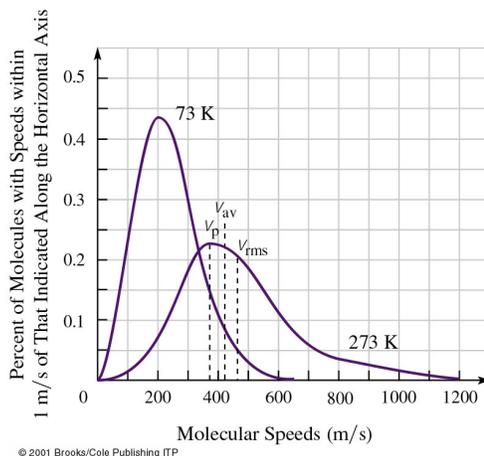


Figure 20.9: La distribution de Maxwell-Boltzmann de la vitesse des molécules de l'oxygène à $T = 73$ K et $T = 273$ K. L'aire sous une courbe entre deux vitesses quelconques, disons 400 m/s et 600 m/s, est égale au pourcentage du nombre total N de molécules qui ont une vitesse dans cet intervalle. L'aire totale sous chacune de ces courbes est 100%. Si on multiplie le pourcentage dans tout intervalle de vitesse par le nombre total de molécules, on obtient le nombre de molécules dans cet intervalle de vitesse.

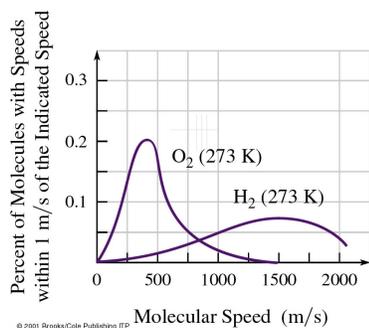


Figure 20.10: Aux mêmes températures, les molécules d'hydrogène et d'oxygène ont la même énergie cinétique moyenne; les molécules d'hydrogène moins lourdes se déplacent donc plus vite.

Question pour réfléchir. La vitesse de chaque molécule dans un gaz est augmentée par un facteur 4. Ça résulte à une augmentation de la température T du gaz par un facteur:

- (a) 2
- (b) 4
- (c) 16
- (d) T ne change pas

Le libre parcours moyen La distance parcourue par une molécule entre 2 collisions est variable: la moyenne sur un très grand nombre de chocs s'appelle le libre parcours moyen. Considérons un gaz constitué de molécules semblables de rayon r dans un cylindre de rayon $2r$. Supposons que toutes les molécules, dont la concentration est n_v , sont au repos sauf celle de gauche. Par conséquent, le nombre de celles dont le centre se trouve à l'intérieur du cylindre est égal à $n_v \times$ Volume du cylindre, ce qui donne aussi le nombre de collisions qui se produiront, soit:

$$n_v V = n_v A l = n_v \pi (2r)^2 \bar{v} \Delta t$$

Le libre parcours moyen λ , défini comme la distance moyenne entre les collisions, sera donc:

$$\lambda = \frac{\bar{v} \Delta t}{n_v V} = \frac{\bar{v} \Delta t}{n_v \pi (2r)^2 \bar{v} \Delta t} = \frac{1}{n_v 4\pi r^2}$$

On constate que λ est inversement proportionnel à l'aire de section (πr^2) des molécules et à leur concentration (nombre/volume), n_v . Le nombre total des collisions subies dans l'intervalle Δt dépend plutôt de la vitesse relative v_{rel} des molécules qui s'entrechoquent. Le nombre de collisions par seconde doit s'écrire avec v_{rel} plutôt que \bar{v} . Un calcul précis montre que $\overline{v_{rel}} = \sqrt{2} \bar{v}$, alors:

$$\lambda = \frac{1}{n_v 4\pi \sqrt{2} r^2}$$

Le libre parcours moyen des molécules d'air au niveau de la mer est $\sim 0.1 \mu\text{m}$. À une altitude de 100 km, la masse volumique de l'air a diminué si bien que $\lambda = 16 \text{ cm}$. À une altitude de 300 km, λ serait de 20 km.

Exemple 20.6.1. Calculer le libre parcours moyen pour les molécules d'air à CNTP. Le diamètre des molécules de O_2 et N_2 est d'environ 3×10^{-10} m.

Solution Calculons d'abord la concentration (nombre de molécules par unité de volume) des molécules d'air. On a vu qu'une mole de gaz parfait occupe toujours un volume de 22.4 litres dans les conditions CNTP, donc par mole:

$$n_v = \frac{(1 \text{ mole})(6.022 \times 10^{23} \text{ molécules/mole})}{22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 2.69 \times 10^{25} \text{ molécules/m}^3$$

Donc:

$$\lambda = \frac{1}{4\pi\sqrt{2} (1.5 \times 10^{-10} \text{ m})^2 (2.69 \times 10^{25} \text{ molécules/m}^3)} \approx 9 \times 10^{-8} \text{ m}$$

ce qui représente 300 fois le diamètre d'une molécule. C'est la raison pour laquelle il faut attendre un certain temps avant qu'un parfum se répande dans une pièce; les molécules se déplacent à grandes vitesses mais en zigzag dans toutes les directions.

Libre parcours moyen et diffusion Si deux gaz de masses moléculaires différentes sont mélangés dans une enceinte, les molécules du gaz les plus légères sont animées de la vitesse moyenne v_{qm} la plus élevée. Si on perce une petite ouverture dans cette enceinte, c'est le gaz le plus léger qui s'échappera le plus rapidement. Cette conclusion fut confirmée expérimentalement par Rayleigh en 1896 en séparant partiellement deux gaz en les faisant diffuser à travers une barrière poreuse vers une enceinte vide.

Cette idée inspira l'un des procédés conçus pendant la 2ème Guerre Mondiale pour produire la bombe atomique. Le matériau de la bombe, l'uranium 235 fissile, est inclus dans le minerai, mélangé avec l'uranium 238, non fissile, plus lourd, mais chimiquement identique. On a en fait 0,7% d'uranium 235 dans l'uranium naturel et les centrales nucléaires utilisent un uranium enrichi à 3%-5% d'uranium 235. L'uranium naturel est combiné au fluor pour former l'hexafluorure d'uranium gazeux UF_6 . On fait diffuser ce gaz environ 4000 fois à travers des barrières contenant chacune des milliards de trous minuscules, plus petits que le dixième du libre parcours moyen ($< 10 - 5$ mm). Etant plus léger, l'uranium 235 passe à travers les barrières plus facilement, se séparant de l'uranium 238.

Exercices

Exercice 20.1.