

THERMODYNAMIQUE - TD 1

Théorie cinétique des gaz

8 novembre 2005

I - Interprétation microscopique de la pression

On considère un gaz parfait monoatomique constitué de N particules de masse m enfermées dans une enceinte cubique de volume V , en l'absence de champ extérieur. On cherche à calculer la pression exercée par le gaz sur les parois de l'enceinte, en moyennant les effets des chocs individuels des particules sur celles-ci.

1. Rappeler les hypothèses du modèle du gaz parfait monoatomique.
2. En considérant tout d'abord un cas simplifié (voire simpliste) dans lequel les particules ont toutes la même vitesse u et ne peuvent se mouvoir que le long de trois axes perpendiculaires aux parois de l'enceinte, déterminer la pression P en fonction des paramètres du problème.
3. Même question en tenant compte de l'existence d'une distribution des vitesses $f(\mathbf{v})$.
4. Sachant que la température cinétique T du gaz est définie à partir de son énergie cinétique microscopique \mathcal{E}_c par $3Nk_B T = 2\mathcal{E}_c$, où k_B est la constante de Boltzmann, retrouver l'équation d'état des gaz parfaits. Donner l'expression de l'énergie interne U du gaz.
5. Calculer la vitesse quadratique moyenne des molécules des différents gaz de l'air dans les conditions usuelles de température et de pression. On donne

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \quad M_{\text{N}_2} = 28 \text{ g.mol}^{-1} \quad M_{\text{O}_2} = 32 \text{ g.mol}^{-1}.$$

II - Distribution des vitesses de Maxwell

1. A partir des hypothèses de stationnarité, d'homogénéité et d'isotropie de la distribution des vitesses des particules d'un gaz parfait, montrer que celle-ci est une gaussienne.
2. En calculant la vitesse quadratique moyenne, et en comparant avec l'exercice précédent, donner l'expression complète de la distribution des vitesses en fonction de la masse m des particules et de la température T . On donne les intégrales suivantes:

$$\int_0^\infty v^{2q} \exp(-bv^2) dv = \frac{(2q-1)!}{(q-1)!} \frac{\sqrt{\pi}}{2^{2q} b^{q+\frac{1}{2}}} \quad \text{et} \quad \int_0^\infty v^{2q+1} \exp(-bv^2) dv = \frac{q!}{2b^{q+1}}.$$

III - Libre parcours moyen et section efficace

1. On considère une particule arrivant sur un ensemble de particules cibles identiques et immobiles, dont le nombre par unité de volume est n . En modélisant projectile et cibles

par des sphères dures de rayon R , calculer le libre parcours moyen \bar{l} . En déduire la section efficace de collision σ , définie par la relation $n\sigma\bar{l} = 1$.

2. Estimer la section efficace σ dans le cas où les cibles sont en mouvement. Donner un ordre de grandeur du libre parcours moyen pour l'air dans les conditions usuelles, en assimilant celui-ci à un gaz simple dont le diamètre des molécules sera pris égal à $3,5 \text{ \AA}$.

IV - Fuites

1. Un gaz parfait est enfermé dans une enceinte, à la température T et sous une pression P . A l'instant $t = 0$, une des parois est percée d'un trou de surface S par lequel peuvent alors s'échapper les particules de gaz. En supposant que le milieu extérieur est le vide, déterminer l'évolution temporelle de la pression dans l'enceinte. On pourra d'abord calculer le nombre de particules s'échappant de l'enceinte par unité de temps. Calculer la constante de temps de ce processus pour un litre de dihydrogène à $0 \text{ }^\circ\text{C}$ et un trou de $1 \text{ } \mu\text{m}^2$.

2. On considère un gaz parfait remplissant deux compartiments séparés par une paroi poreuse. Le gaz est maintenu à des températures différentes T_1 et T_2 dans chaque compartiment. En assimilant le passage des particules à travers la paroi à une fuite par un ensemble de petits trous, montrer qu'en régime permanent, on a $P_1/P_2 = \sqrt{T_1/T_2}$.

V - Equation d'état de Van der Waals

Le modèle du gaz parfait reste valable tant que le gaz est suffisamment dilué pour que les interactions moléculaires puissent être négligées. Dans le cas contraire, il convient de modifier l'équation d'état. Une possibilité est l'équation de Van der Waals, qui s'écrit, pour une mole de gaz:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

1. En considérant la forme du potentiel d'interaction moléculaire, donner la signification physique des termes faisant intervenir les constantes a et b .

2. Quelle serait l'équation pour n moles?

3. Etant donné que le gaz parfait est la limite du gaz réel aux faibles densités, on peut écrire une correction en puissances de la densité à l'équation des gaz parfaits:

$$PV = nRT \left[1 + b_1(T) \frac{n}{V} + b_2(T) \left(\frac{n}{V}\right)^2 + \dots \right]$$

Montrer que l'équation de Van der Waals se ramène à un tel développement, dit développement du viriel. Relier $b_1(T)$ aux coefficients a et b .

4. Donner l'allure des isothermes de Van der Waals dans le plan P - V . Montrer qu'il existe une température T_c pour laquelle l'isotherme présente un point d'inflexion à tangente horizontale, appelé *point critique*. Donner ses coordonnées (P_c, V_c) .

5. Réécrire l'équation d'état en fonction des variables réduites $T_r = T/T_c$, $P_r = P/P_c$ et $V_r = V/V_c$. Quel est l'intérêt de cette transformation?