

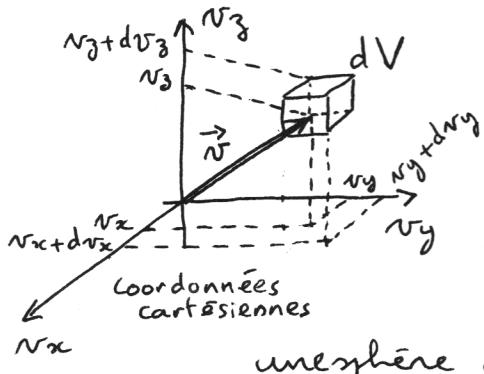
Equation d'état du gaz parfait
démontrée par
la physique statistique

I - Distribution statistique des vitesses: Nous savons que la probabilité de trouver, à l'équilibre, à la température T , une particule dans un état d'énergie E est proportionnelle au facteur de Boltzmann: $e^{-\frac{E}{k_B T}}$.

Pour un gaz parfait: $E = \frac{1}{2}mv^2$, il n'y a pas d'énergie potentiel d'interaction.

La distribution des vitesses ne dépend pas: du temps, du point, ni de la direction. Par contre elle dépend de la norme $v = \|\vec{v}\|$, la probabilité pour une particule d'avoir la norme v est proportionnelle au facteur de Boltzmann $e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$.

Plaçons nous dans l'espace des vitesses et cherchons la quantité de particules contenue dans chaque élément de volume:



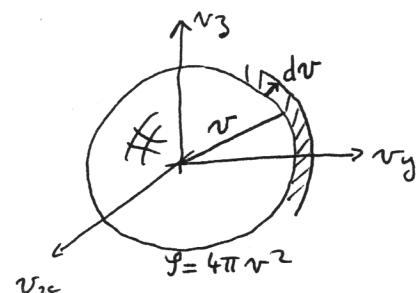
$$dV = dv_x dv_y dv_z$$

$dN_{\vec{v}}$: nb de particules ayant la vitesse \vec{v} dans dV

Mais nous avons vu que le facteur de Boltzmann et la distribution de vitesse ne dépend que de v .

Dans l'espace des vitesses nous considérons donc une sphère de rayon v :

Du fait de l'isotropie nous nous plaçons en coordonnées sphériques, invariance selon θ et ϕ : le volume élémentaire est une coquille de rayon v et d'épaisseur dv : $dV = \mathcal{I} dv$
 $= 0 \quad dV = 4\pi v^2 \cdot dv$



$$\left[dV = dv \cdot v \cdot d\theta \cdot v \sin\theta \cdot d\phi \right]$$

$$\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} dV \rightarrow dV = 4\pi v^2 dv$$

$$\Rightarrow dN_v = A \left(e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \right) dv ; \quad dN_v : \text{nombre de particules ayant une vitesse comprise entre } v \text{ et } v+dv.$$



$$\Rightarrow dN_v = A \left(e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \right) 4\pi v^2 dv = p(v)dv$$

où la fonction $p(v)$ est appelée la densité de particules : $p = \frac{dN_v}{dv}$
 $p(v)$ détermine la distribution des vitesses, il nous reste à déterminer la constante A .

Soit N le nombre total de particules alors : $\left[N = \int_{v=0}^{+\infty} dN_v \right]$

$$\Rightarrow N = 4\pi A \int_{v=0}^{+\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv$$

C'est des intégrales courantes en physique statistique d'où un petit intermède mathématique :

$$\text{Soit: } I_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx \quad \text{alors: } I_2 = \frac{1}{4a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} ; I_3 = \frac{1}{2a^2} ; I_4 = \frac{3}{8a^2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

(données dans un exercice !)

Par intégration par parties on trouve simplement une relation de récurrence entre I_{n+2} et I_n . Pour fonder la récurrence le calcul de I_1 est simple, par contre celui de I_0 est plus délicat, et il est intéressant de retenir que: $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$, surprenant !

Revenons à nos moutons : $N = 4\pi A I_2 = 4\pi A \frac{2k_B T}{4m} \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}}$

$$\Rightarrow N = A \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{3/2} \Rightarrow A = N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \quad (a = \frac{m}{2k_B T})$$

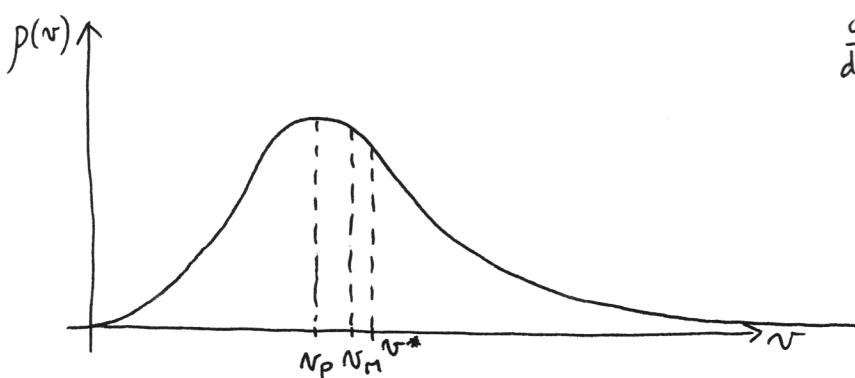
$$\Rightarrow p(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

$$p(v=0) = 0$$

$$\lim_{v \rightarrow +\infty} p = 0$$

$$\frac{dp}{dv} \propto \left(2v - \frac{m}{2k_B T} 2v^3 \right) e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

$$\frac{dp}{dv} = 0 \Rightarrow v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$



v_p : vitesse la plus probable
 v_M : vitesse moyenne
 v^* : vitesse quadratique moyenne

$$v_M = \langle v \rangle = \frac{\int_{v=0}^{+\infty} v dN_v}{N} = \frac{1}{N} \int_{v=0}^{+\infty} v p(v) dv$$

↪

$$\Rightarrow v_m = \frac{1}{N} 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{1}{2} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^2 = \frac{\pi^{1/2}}{\pi^{3/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow v_m = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

Parons maintenant à la vitesse quadratique moyenne v^* :

$$v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \quad v^{*2} = \langle v^2 \rangle = \frac{\int_0^{+\infty} v^2 dN_v}{N}$$

$$\Rightarrow v^{*2} = \frac{1}{N} 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv$$

$$\Rightarrow v^{*2} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{5/2} = \frac{3}{2} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow v^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

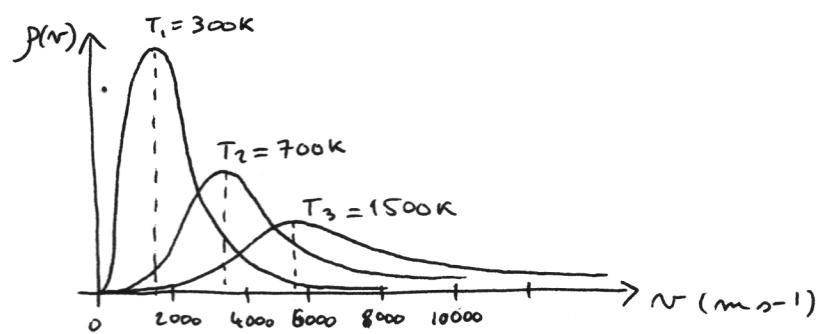
AN: $v_p \approx 0,816 v^*$, $v_m \approx 0,921 v^*$
 $\Rightarrow v^* > v_m > v_p$

	v_p	v_m	v^*
H ₂	1,58	1,78	1,93
N ₂	0,42	0,47	0,52

On peut aussi s'intéresser à l'évolution du "profil" des vitesses avec la température:

cas de l'hélium (He)

- le maxima des courbes (v_p) sont proportionnels à \sqrt{T} .



- la dispersion autour de v_p augmente avec la température.
- Vu la dissymétrie des courbes: $v_m > v_p$.

Rmq:

Le calcul de v^* est valable pour un gaz parfait monoatomique ou polyatomique.



II - Équation d'état du gaz parfait:

Par la physique statistique nous avons trouvé l'expression de la pression cinétique et la vitesse quadratique.

Pour cette dernière nous avons utilisé le facteur de Boltzman.

$$\left\{ \begin{array}{l} P = \frac{1}{3} m n^* v^{*2} \\ v^* = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} \end{array} \right.$$

d'où: $P = \frac{1}{3} m n^* \frac{3 k_B T}{m}$

$\Rightarrow P = n^* k_B T$

Soit par moles: $P = n^* N_A \frac{k_B}{N_A} T \Rightarrow \boxed{P V = n R T}$

$R = N_A k_B$

$$n^* = \frac{N}{V} \quad \frac{n^*}{N_A} = \frac{n}{V}$$

La température ainsi introduite est appelée température cinétique.