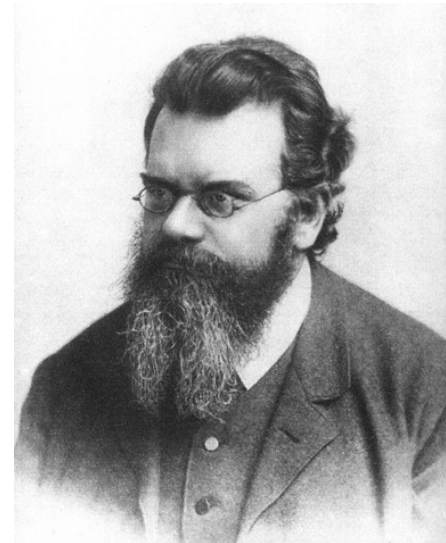


- Gaz parfaits et fluides réels.
 - Théorie microscopique, physique statistique.



Ludwig Boltzmann, who spent much of his life studying statistical mechanics, died in 1906, by his own hand. Paul Ehrenfest, carrying on the work, died similarly in 1933. Now it is our turn to study statistical mechanics. Perhaps it will be wise to approach the subject cautiously.

David L. Goodstein [States of Matter]

1

Modèle microscopique pour un gaz idéal ?

Attention: Cours difficile.

- Description de la statistique des composants du gaz (molécules et/ou atomes) à l'équilibre thermodynamique.

- **But retrouver la loi des gaz parfaits :**

$$PV = nRT$$

R : constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

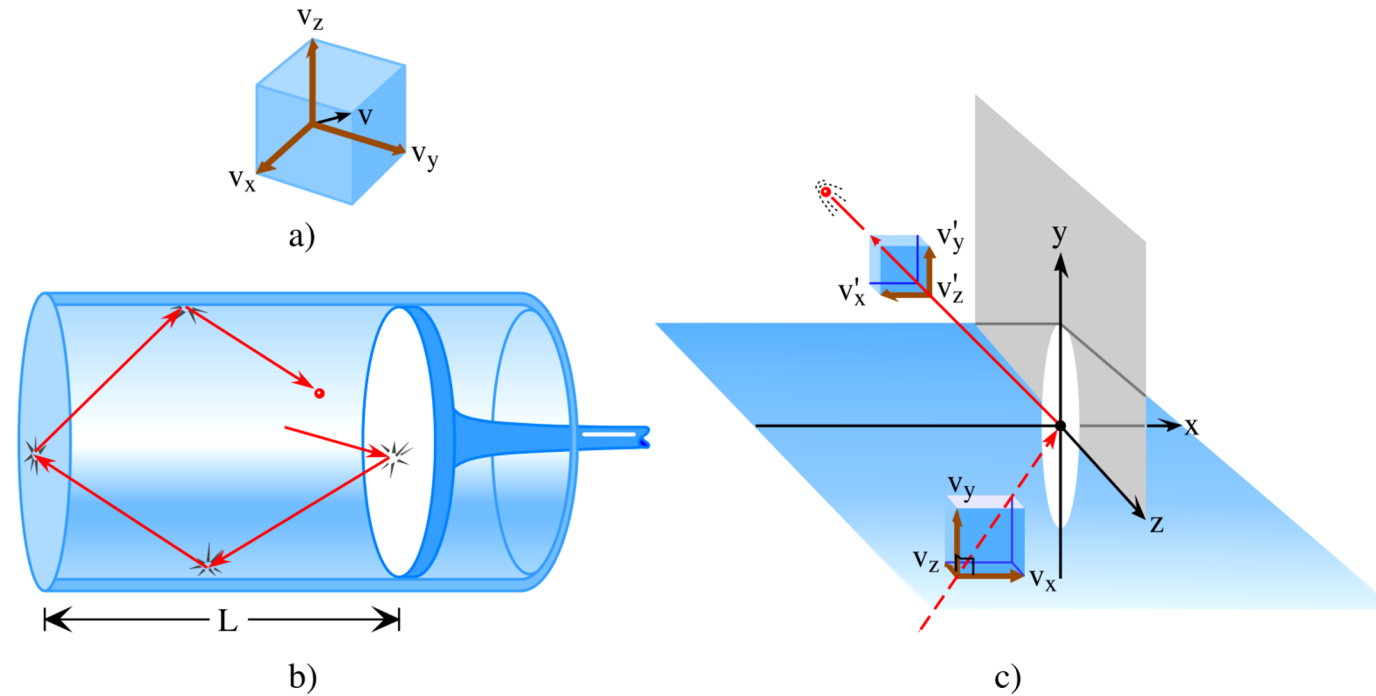
Prédire la valeur de R ?

Que peut on dire des distributions statistiques des variables microscopiques (telles que la vitesse individuelle des atomes ou des molécules) ?

- **Hypothèses :**

- Molécules réparties *uniformément* dans tout le volume offert
- Vitesses *isotropes* (*i.e.* toutes les directions de l'espace sont équivalentes)
- Composantes v_x , v_y , v_z des vitesses *indépendantes*
- Modèle du gaz parfait :
 - Les molécules sont des *particules dures*
 - Les dimensions sont *négligeables* devant leur distance moyenne.
 - Les chocs sont *élastiques*.
 - Les composantes des positions \mathbf{r} et vitesses \mathbf{v} sont distribuées au *hasard* (leur loi de probabilité reste à déterminer).

Gaz parfait



Transfert de quantité de mouvement d'une molécule venant frapper le piston:

$$\Delta p_x = p_x^{\text{fin}} - p_x^{\text{in}} = -mv_x - (+mv_x) = -2mv_x, \quad \Delta p_y = \Delta p_z = 0$$

$$\Delta p_x^{\text{piston}} = -\Delta p_x = 2mv_x$$

Gaz parfait

Calcul pour N molécules venant frapper le piston par unité de temps ou dn par durée infinitésimale dt :

- Particules, de densité totale ρ , éventuellement différents types de particules avec leur propre densité.
- La *densité* de particules ayant une vitesse entre v_x et $v_x + dv_x$ est notée (temporairement) $\rho_{n,vx}(v_x)$.

$$\vec{v} = \begin{bmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{bmatrix}$$



Attention : généralisation de la notion de *densité* :

- Quantité de masse dm par volume dV

$$\rho_m(\vec{r}) = \frac{dm}{dV}$$

Masse volumique, densité

- Nombre de particules dn par volume dV

$$\rho_n(\vec{r}) = \frac{dn}{dV}$$

Densité de particules (spatial)

- Nombre de particules dn par volume dV ayant une vitesse entre v_x et $v_x + dv_x$

$$\rho_{n,v_x}(\vec{r}, v_x) = \frac{dn}{dV dv_x}$$

Densité de particules (vitesses)

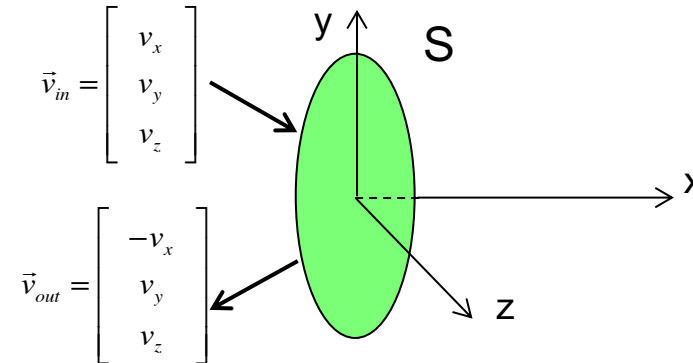
Gaz parfait

Calcul pour N molécules venant frapper le piston par unité de temps ou dn par durée infinitésimale dt :

- Particules, de densité totale ρ .
- La *densité* de particules ayant une vitesse entre v_x et $v_x + dv_x$ est notée (temporairement) $\rho_{n,vx}(v_x)$.

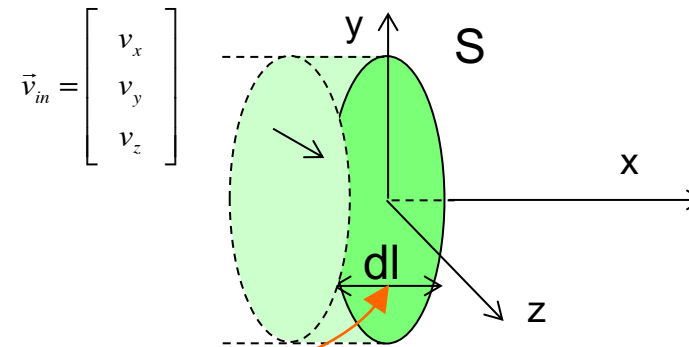
$$\vec{v} = \begin{bmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{bmatrix}$$

- Certaines particules ont une vitesse telle qu'elles percutent la surface S pendant l'intervalle de temps dt
- on veut calculer la force moyenne et la *pression* exercée sur S .
- Soient les particules ayant une vitesse entre v_x et $v_x + dv_x$.



Gaz parfait

- Durant un temps dt , les particules qui vont percuter S sont celles ayant $v_x > 0$ et contenues dans la tranche d'épaisseur dl .



- $dl = v_x dt$
- dt est arbitrairement petit et peut être choisi de sorte que :
 - Aucunes particules dans la tranche dl subit une collision avec une autre particule
 - dl est beaucoup plus petit que le diamètre de S

- Loi de Newton
$$d\vec{F} = \frac{d^2 \vec{p}}{dt} = \frac{d^2 p_x}{dt} \vec{u}_x = \frac{2mv_x}{dt} d^2 n_{v_x} \vec{u}_x$$

m : masse des particules $d^2 n_{v_x}$: nombre de particules de vitesses $\in [v_x, v_x + dv_x]$ dans $S \times dl$

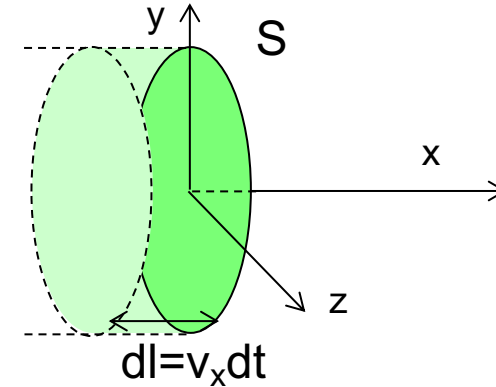
Gaz parfait

- Soit $\rho_{n,v_x}(v_x)$ la densité de particules avec une vitesse v_x .

$$- d^2 n_{v_x} = \rho_{n,v_x}(v_x) dv_x S dl = S \rho_{n,v_x}(v_x) dv_x v_x dt$$

$$- d\vec{F} = \frac{2mv_x}{dt} d^2 n_{v_x} \vec{u}_x = 2mS \rho_{n,v_x}(v_x) v_x^2 dv_x \vec{u}_x$$

$$- F_{\perp} = \vec{F} \cdot \vec{u}_x = \int_0^{+\infty} 2mS \rho_{n,v_x}(v_x) v_x^2 dv_x = 2mS \int_0^{+\infty} \rho_{n,v_x}(v_x) v_x^2 dv_x$$



Par définition :

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \rho_{n,v_x}(v_x) v_x^2 dv_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} \rho_{n,v_x}(v_x) dv_x} = \frac{1}{\rho} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_{n,v_x}(v_x) v_x^2 dv_x = \frac{2}{\rho} \int_0^{+\infty} \rho_{n,v_x}(v_x) v_x^2 dv_x$$

$$- P = \frac{F_{\perp}}{S} = m\rho \langle v_x^2 \rangle$$

$$- \rho = \frac{N}{V}$$

$$- PV = Nm \langle v_x^2 \rangle = nN_A m \langle v_x^2 \rangle \quad \text{😊}$$

Gaz parfait

$$PV = Nm \langle v_x^2 \rangle$$

- La condition sur les vitesses isotropes se traduit par une probabilité équivalente d'avoir le vecteur vitesse dans une direction donnée.
- Autrement dit : $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ et $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$

soit $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$

- Finalement $PV = \frac{1}{3} Nm \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} N \langle E_{cin} \rangle = \frac{2}{3} n N_A \langle E_{cin} \rangle$ 😊

Avec $\langle E_{cin} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$

- **Suggestion d'exercice** : En reprenant un calcul très semblable, démontrer la loi de Dalton sur les pressions partielles d'un mélange de gaz.

Gaz parfait. Equation pour l'énergie.

- **Postulat** (Boltzmann) : *Equipartition de l'énergie* : chaque "degré de liberté" d'un système à l'équilibre thermodynamique est énergétiquement équivalent et contient la même quantité d'énergie qui vaut $\frac{1}{2} k_B T$ par "degré de liberté" (avec une nouvelle constante fondamentale introduite par Boltzmann $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)

- Pour E_{cin} , il y a 3 directions de translation possibles

$$PV = \frac{1}{3} Nm \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} N \langle E_{\text{cin}} \rangle \qquad \langle E_{\text{cin}} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = 3 \times \frac{1}{2} k_B T$$

- Note : nous reviendrons un peu plus tard sur cette notion de "degré de liberté" qui ne vaut pas nécessairement 3.



Gaz parfait. Equation pour l'énergie.

$$PV = \frac{1}{3}Nm\langle v^2 \rangle = \frac{2}{3}N\langle E_{cin} \rangle \quad \langle E_{cin} \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T$$

Et donc

$$PV = Nk_B T$$

N nombre de molécules, k_B constante de Boltzmann

$$PV = n \mathcal{N}_A k_B T = nRT$$

n nombre de moles

$$R = \mathcal{N}_A k_B$$

R constante des gaz parfaits

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ atomes/mole}$$

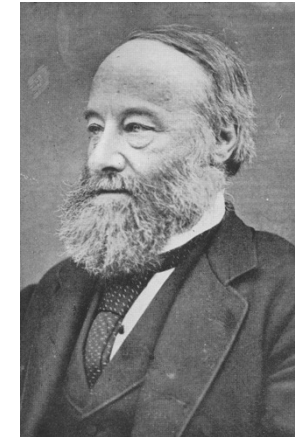


Loi des gaz parfaits

Gaz parfait, suite : Une nouvelle quantité, fonction d'état : Energie interne, U

- C'est l'*énergie cinétique microscopique totale* (dans le référentiel du centre de masse)
- Première définition pour un gaz parfait mono-atomique (notre modèle) :

$$U = \sum_{\text{particules}} E_{\text{molécules}}^{\text{cin}} \quad \text{avec} \quad E_{\text{molécules}}^{\text{cin}} = \frac{3}{2} k_B T$$
$$U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$



James Prescott Joule
1818 - 1889

Première loi de Joule : Pour un gaz *parfait* l'énergie interne est *uniquement* fonction de la température

$$U_{\text{GP mono-atomique}} = \frac{3}{2} n R T$$

Indépendant de la pression P et du volume V .

Premier bilan .

- On a retrouvé la loi des gaz parfaits.
- On établit un premier lien entre agitation microscopique, *énergie cinétique microscopique* et *température*.
- On a introduit une nouvelle fonction thermodynamique qui, pour un gaz parfait est une fonction d'état.

Est ce que l'on peut aller un peu plus loin ?

Distribution des vitesses

1^{ère} expérience de mesure de la distribution des vitesses

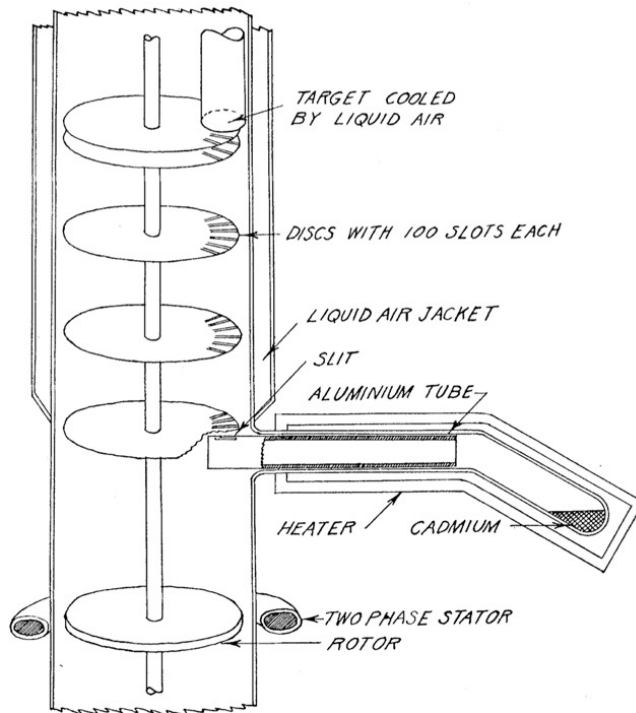


Fig. 1. Diagram of apparatus.

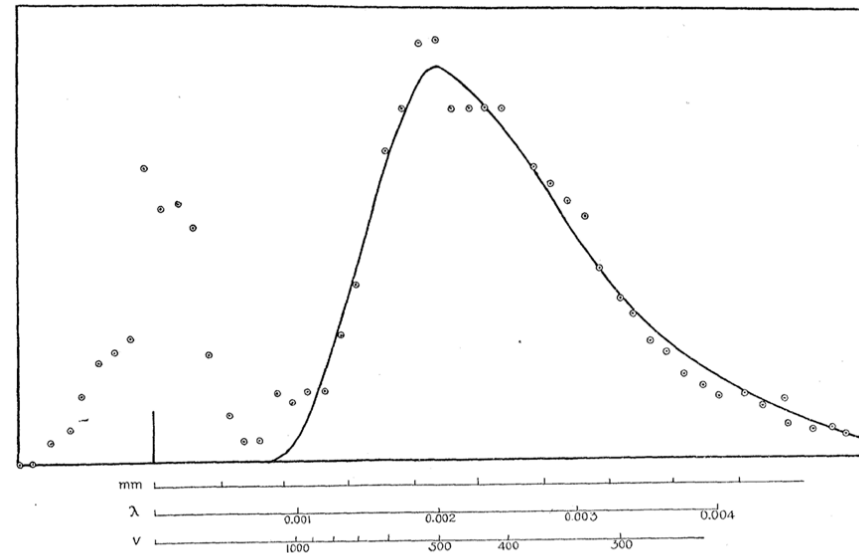
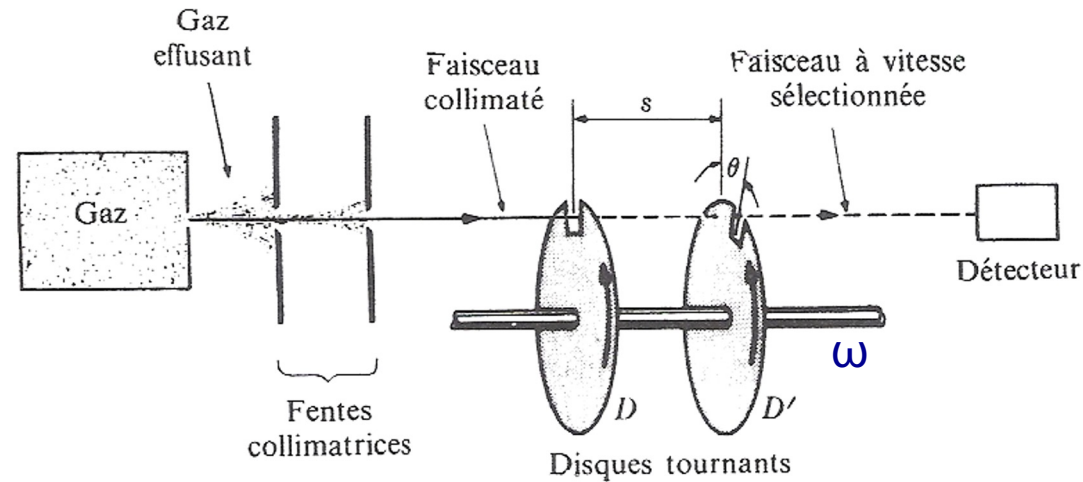


Fig. 3. Densities of the film as measured with a microphotometer.

John A. Eldridge Phys. Rev. Vol.30 931 (1927)

Distribution des vitesses

1^{ère} expérience de mesure de la distribution des vitesses

Exercice : Calculer la vitesse v des molécules en fonction de s , ω et θ

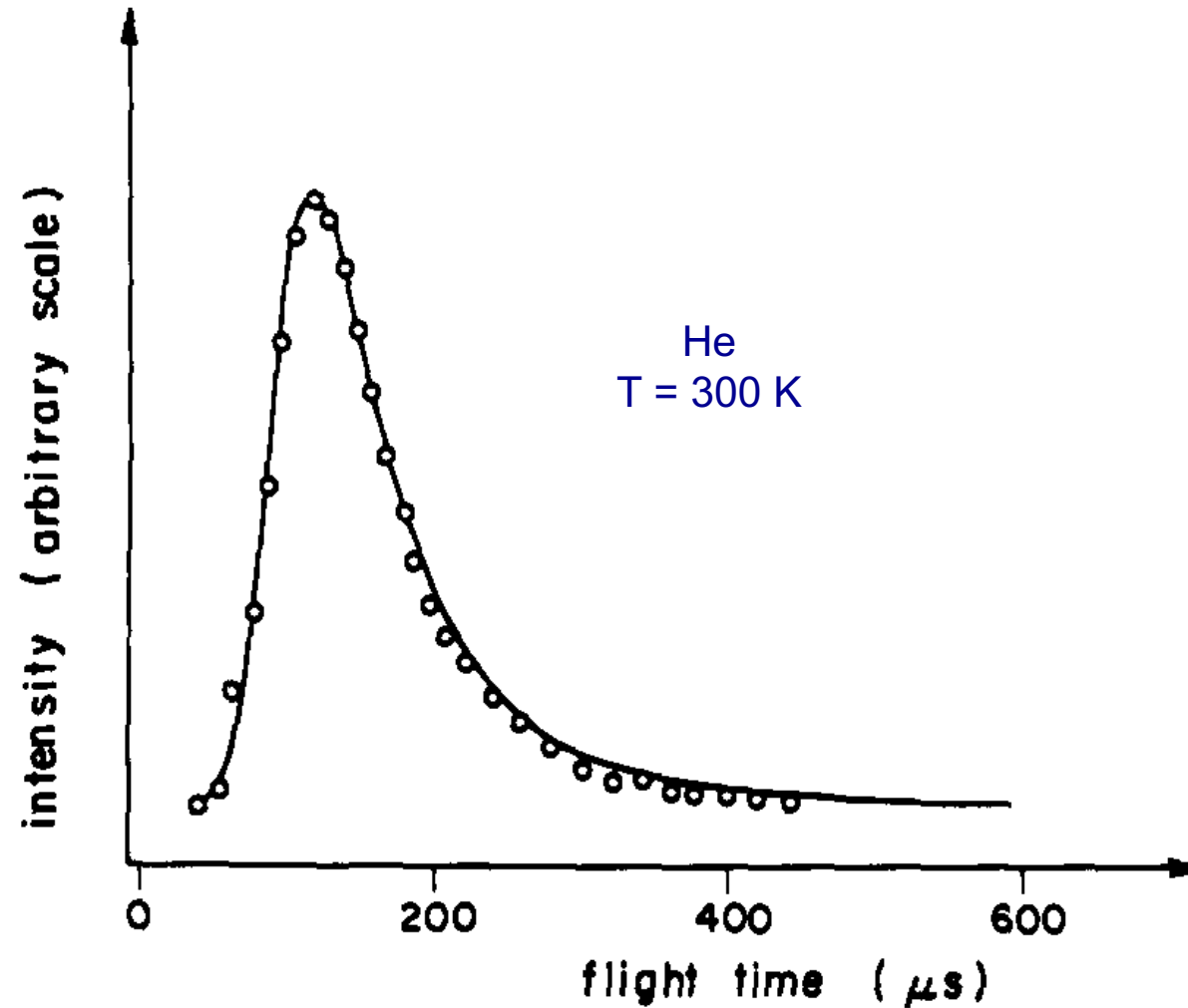
$$\Delta t_1 = s/v$$

$$\Delta t_2 = \theta/\omega$$

$$\text{D'où pour } \Delta t_1 = \Delta t_2, v = s \omega / \theta$$

Les molécules atteignent le détecteur si $v = s \omega / \theta$

Distribution des vitesses



De "Dynamics of Gas-Surface Scattering" F.O. Goodman
& H-Y. Wachman (Academic Press, new York, 1976)

Postulat de Boltzmann (autre formulation que l'on admettra équivalente)

- Dans un système à l'équilibre thermodynamique en contact avec un thermostat à la température T , la probabilité d'avoir le système dans un état s d'énergie E_s est (*postulat de Boltzmann*) :
- Ou bien, le rapport des probabilités d'être dans l'état A, d'énergie E_A et B d'énergie E_B est : (indépendant du choix de l'origine de E)

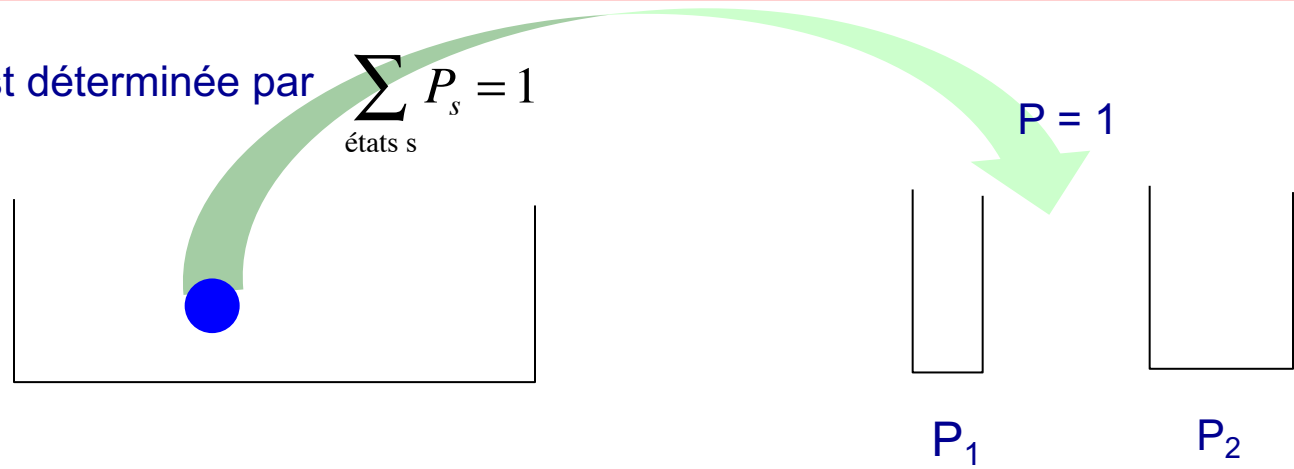
$$P_s \propto e^{-\frac{E_s}{k_B T}}$$

k_B constante de Boltzmann
 $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

$$\frac{P_A}{P_B} = e^{-\frac{(E_A - E_B)}{k_B T}}$$

La constante est déterminée par $\sum_{\text{états } s} P_s = 1$

Exemple:



$$P_2 = 2P_1 \text{ et } P = P_1 + P_2 = 1 \Rightarrow P_1 = 1/3 \text{ et } P_2 = 2/3$$

Distribution des vitesses

Cas à 1 dimension

- Soit une particule dans un gaz se déplaçant suivant x . Son énergie cinétique est

$$E_s = E_{cin}(v_x) = \frac{1}{2}mv_x^2$$

- Comme v_x est une variable continue la probabilité $p(v_x = v_{x0})$ n'a pas de sens, il faut considérer la probabilité d'avoir une particule à la vitesse v_x à dv_x près et introduire une **densité de probabilité** P_v .

$$dp_{v \in [v_x, v_x + dv_x]} = P_{v_x} dv_x \quad P_{v_x} = \frac{dp_{v \in [v_x, v_x + dv_x]}}{dv_x}$$

Distribution des vitesses

Cas à 1 dimension

- La probabilité d'avoir une particule à la vitesse v_x à dv_x près est (Boltzmann)

$$dp_{v \in [v_x, v_x + dv_x]} \propto e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} dv_x \quad P_{v_x} = \frac{dp_{v_x}}{dv_x} \propto e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} \quad \text{et donc : } P_{v_x} = \frac{dp_{v_x}}{dv_x} = \text{Cst} \times e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}}$$

- La constante est alors déterminée par $\int_{-\infty}^{\infty} P_{v_x} dv_x = 1 = \text{Cst} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} dv_x$

Nous savons que
(voir cours math)

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

Ici $\alpha = m/2k_B T$

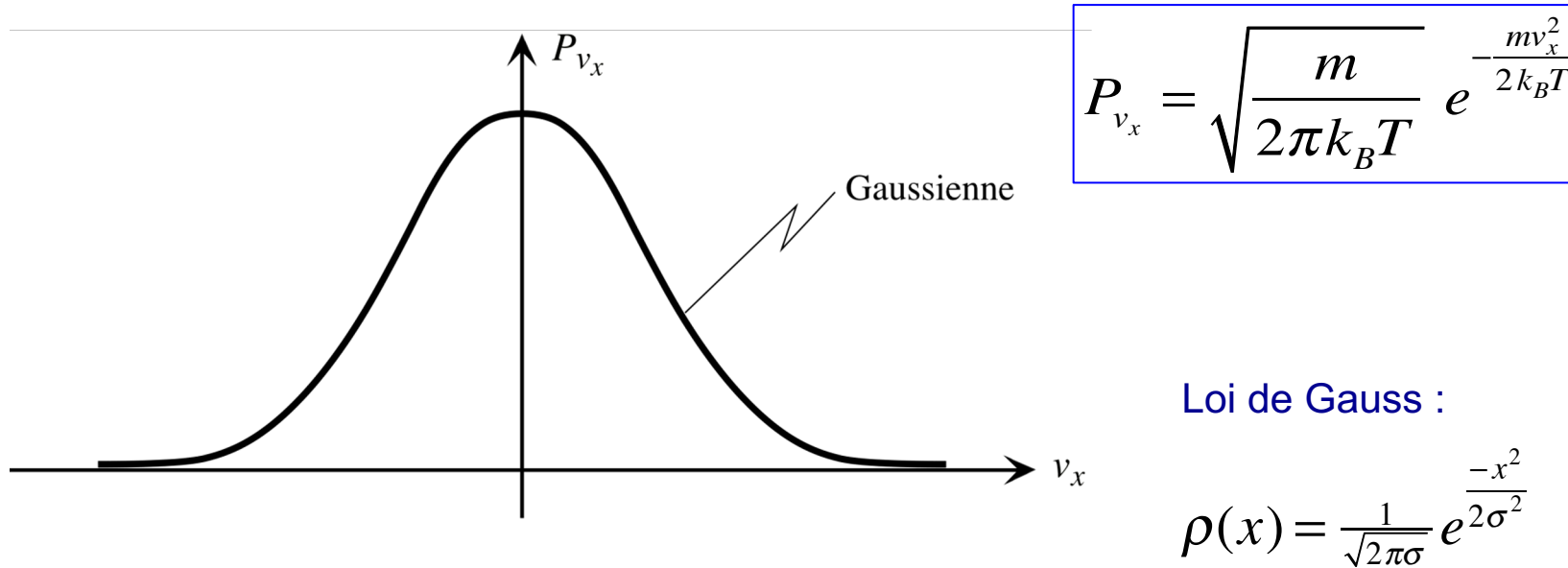
d'où

$$\text{Cst} = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}$$

Distribution des vitesses

Cas à 1 dimension

Distribution Gaussienne des vitesses:



Distribution des vitesses

Cas à 3 dimensions

Question: combien de molécules dans un volume V ont un vecteur vitesse compris entre \vec{v} et $\vec{v} + d\vec{v}$?

1) Densité de probabilité pour qu'une molécule ait la vitesse \vec{v} :

Comme les composantes v_x , v_y et v_z sont des variables indépendantes :

$$P_{v_x, v_y, v_z} = P_{v_x} P_{v_y} P_{v_z} = \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \right)^3 e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} e^{-\frac{mv_y^2}{2k_B T}} e^{-\frac{mv_z^2}{2k_B T}}$$

Finalement :

$$P_{v_x, v_y, v_z} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

Loi centrée en 0. Ce n'est pas encore exactement la quantité que nous cherchons, mais on y est presque ...

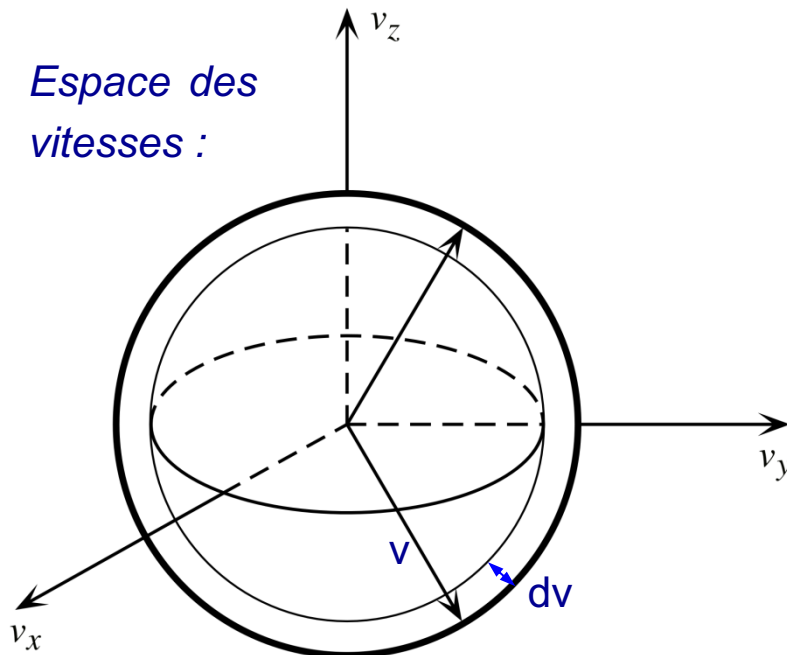
Distribution des vitesses

2) Probabilité pour qu'une molécule ait la vitesse $|\vec{v}|$ à dv près :

- La probabilité dp_v s'obtient en sommant P_{v_x, v_y, v_z} sur toutes les possibilités qui permettent d'avoir un vecteur vitesse dont le module est compris entre v et $v + dv$

$$dp_{\vec{v}} = P_{v_x, v_y, v_z} dv_x dv_y dv_z \rightarrow P_{|\vec{v}|} \{??\} dv$$

- Les vitesses sont distribuées de manière isotrope dans toutes les directions.



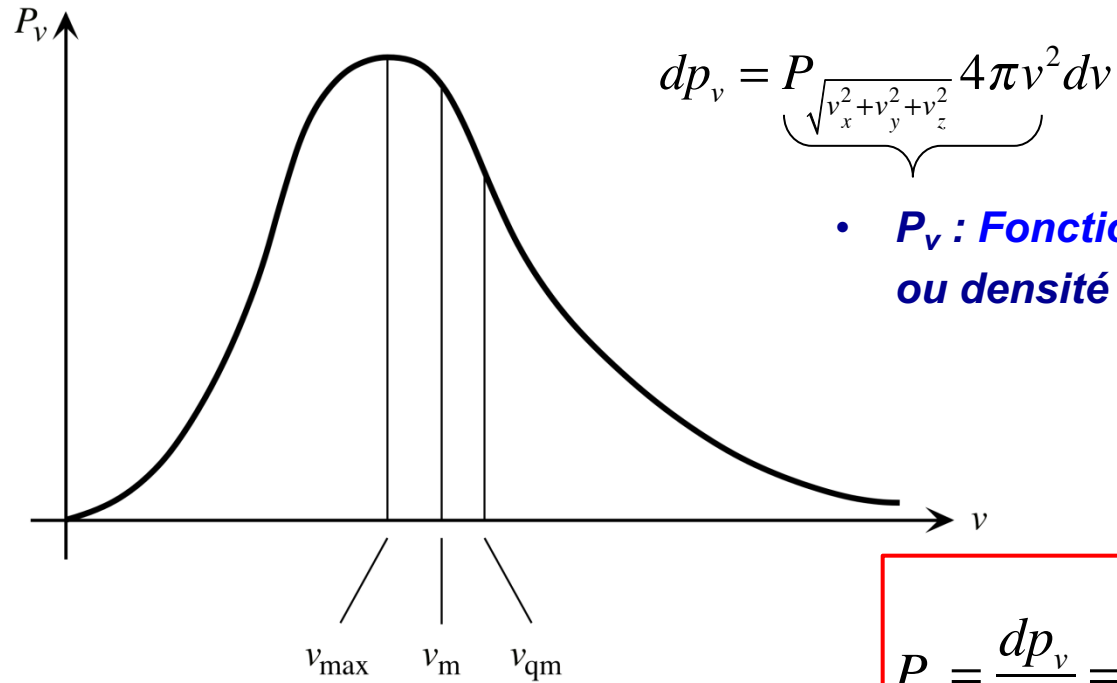
- La probabilité qu'une molécule ait la norme v à dv près se calcule alors sur l'ensemble des vecteurs \mathbf{v} de module compris entre v et $v+dv$
- Ceci correspond au volume situé entre les deux sphères de rayon v et $v+dv$ dans l'espace des vitesses

Ce volume vaut : $S_{\text{Sphère}} \times dv = 4\pi v^2 dv$

Distribution des vitesses

3) Fonction de distribution P_v

- La probabilité qu'une molécule ait la norme v à dv près est alors:



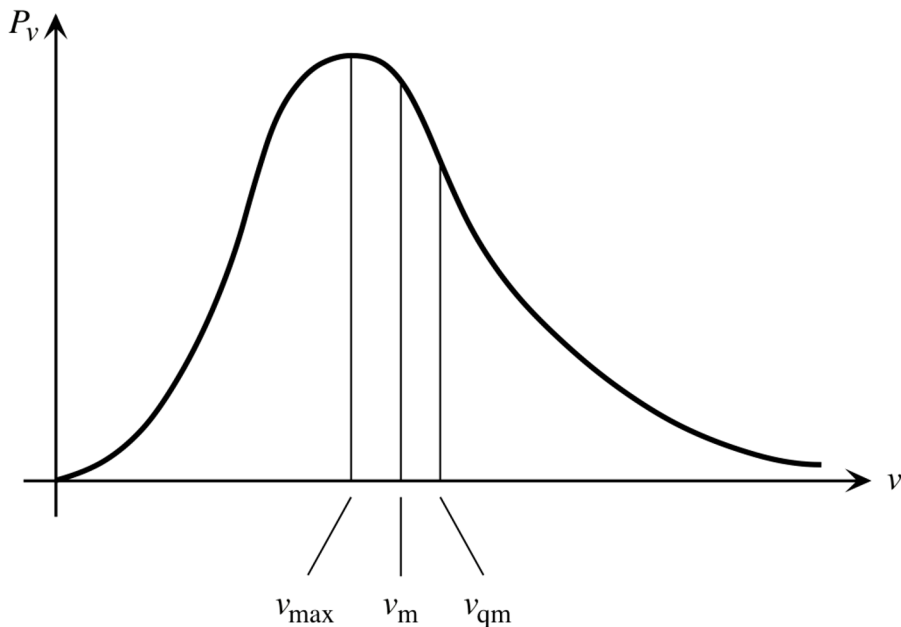
$$dp_v = P \underbrace{\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}}_{v} 4\pi v^2 dv$$

- P_v : *Fonction de distribution de Maxwell ou densité de probabilité* pour une vitesse v

$$P_v = \frac{dp_v}{dv} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

Loi de distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann

Loi de distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann



- Vitesse moyenne**

$$v_m = \int_0^{\infty} P_v v dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

- Vitesse quadratique moyenne**

$$v_{qm}^2 = \langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} P_v v^2 dv = \frac{3k_B T}{m}$$

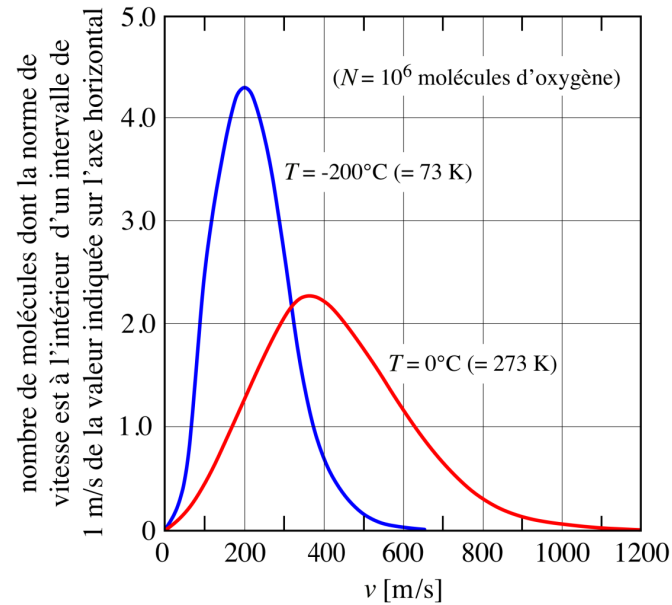
ou encore $\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T$

- Vitesse la plus probable**

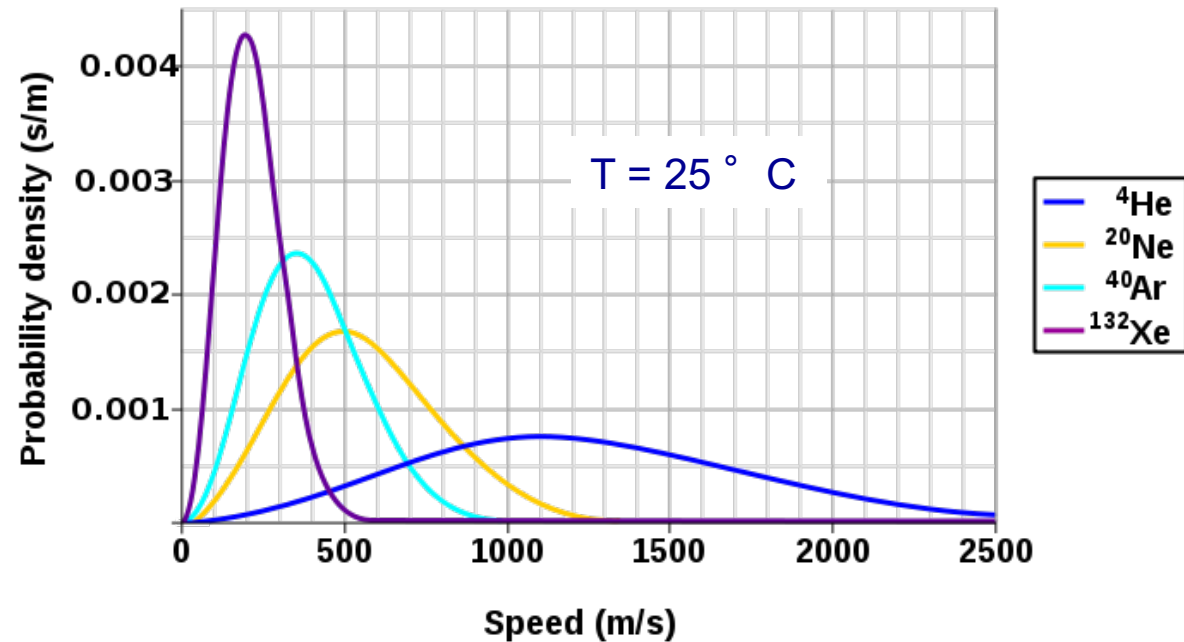
$$v_{\text{prob.max}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (dP_v/dv = 0)$$

On retrouve l'hypothèse de répartition de l'énergie de Boltzmann, ici démontrée pour un gaz parfait

Loi de distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann



Maxwell-Boltzmann Molecular Speed Distribution for Noble Gases



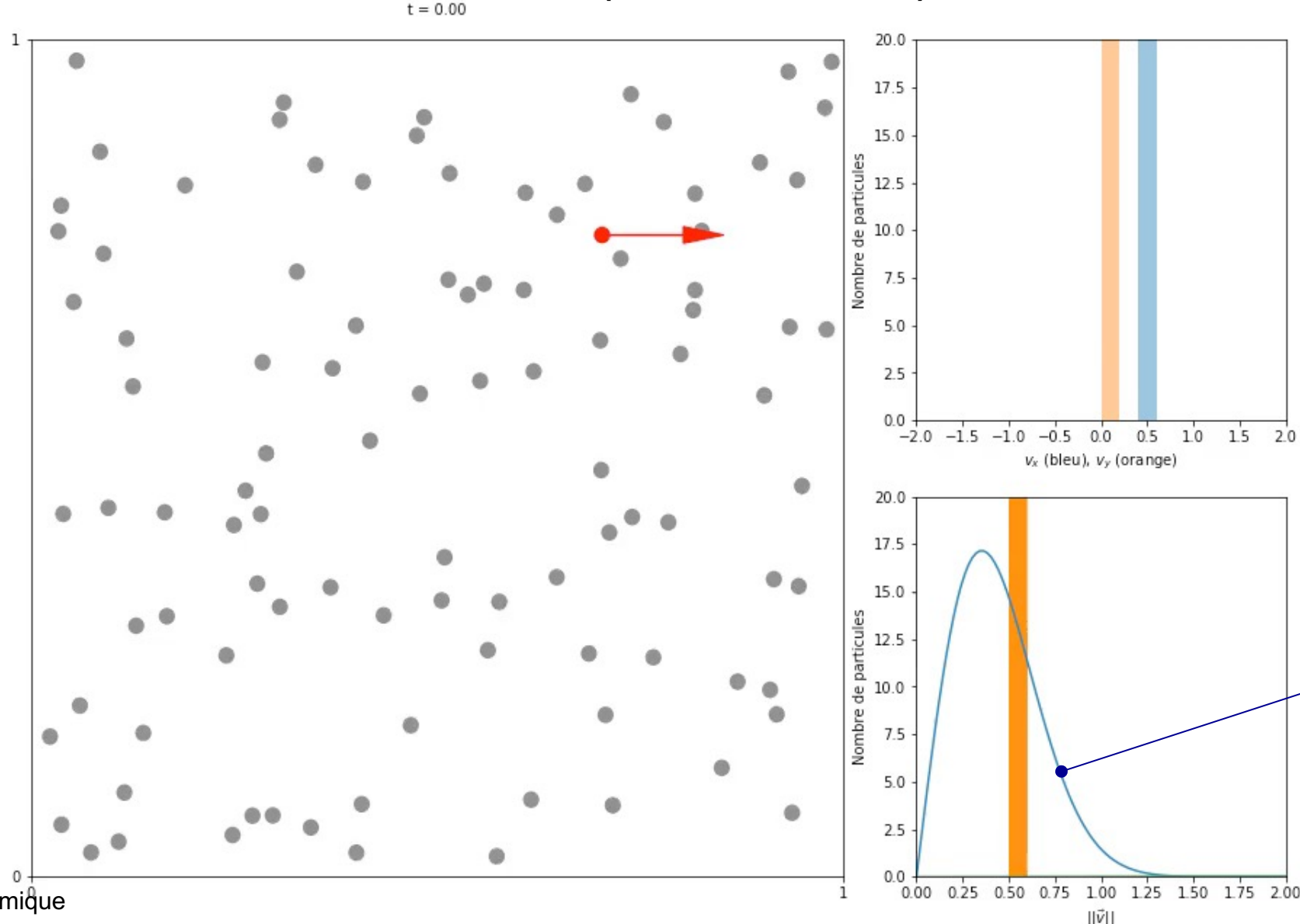
$$P_v = \frac{dp_v}{dv} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

Loi de distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann



$$P_v = \frac{dp_v}{dv} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

Thermalisation des vitesses (deux dimensions)



Jupyter Notebook,
noto.epfl.ch
go.epfl.ch/particules

Mode d'emploi des
Jupyter notebooks de
physique générale

Maxwell-Boltzmann à 2
dimensions (⇒ exercice)

1

Notion de théorie cinétique des gaz

2

Loi des gaz parfait obtenue par un modèle microscopique

3

Généralisation de la notion de densité.

4

Équipartition de l'énergie : chaque "degré de liberté" du système possède la même quantité d'énergie : $1/2 k_B T$

5

Statistique de Boltzmann : Système à l'équilibre avec un thermostat à la température T .

$$\frac{P_A}{P_B} = e^{-\frac{(E_A - E_B)}{k_B T}}$$

6

Nouvelle fonction d'état : l'énergie interne, U .

7

Première loi de Joule : Pour un gaz parfait l'énergie interne est uniquement fonction de la température.

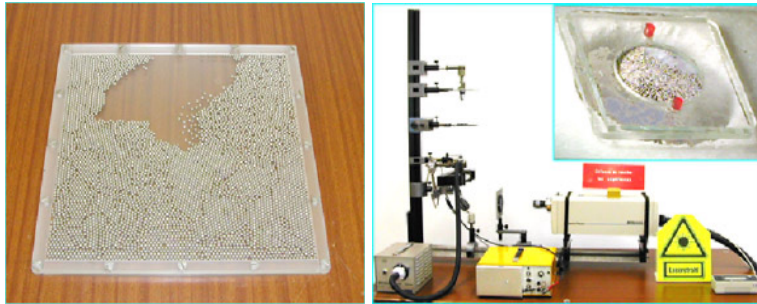
8

Loi de distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann.

$$P_v = \frac{dp_v}{dv} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 e^{\frac{-mv^2}{2k_B T}}$$

Expériences auditoires EPFL : auditoires-physique.epfl.ch

Chaine YouTube : www.youtube.com/channel/UC4htKGfCRRkFylqAo8DGocg



Modèles de cristallisation



Radiomètre de Crookes



Mesure de la distribution de vitesse