

# Physique Générale

## Introduction à la

## Théorie cinétique des gaz

TRAN Minh Tâm

### Table des matières

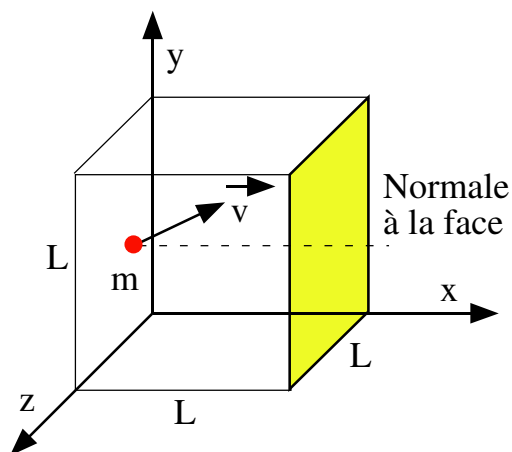
<b>Mécanique</b>	<b>214</b>
La pression et la vitesse quadratique moyenne . . . . .	214
L'énergie cinétique . . . . .	216
<b>Distribution des vitesses des particules</b>	<b>217</b>
Distribution des vitesses à 3 dimensions . . . . .	217
Moyennes, vitesse la plus probable, etc... . . . . .	218
<b>Equipartition de l'énergie</b>	<b>220</b>
Degrés de liberté . . . . .	220
Equipartition de l'énergie . . . . .	221

<b>Chaleurs spécifiques d'un gaz parfait</b>	<b>222</b>
Chaleur spécifique à volume constant d'un gaz parfait . . . . .	222
Chaleur spécifique à pression constante . . . . .	223
Détente adiabatique d'un gaz parfait . . . . .	225
<b>Phénomènes de Transport</b>	<b>228</b>
Section efficace - Définition du Libre parcours moyen . . . . .	228
Collisions dans un gaz . . . . .	229
Viscosité . . . . .	230
Conductibilité thermique . . . . .	232
Diffusion . . . . .	234

Nous allons considérer  $N$  molécules dont nous allons tenter de déterminer les relations existant entre la pression, la vitesse, la température et l'énergie cinétique.

## La pression et la vitesse quadratique moyenne

Considérons  $N$  molécules enfermées dans un cube de côté  $L$ . Les parois de ce cube sont maintenues à la température  $T$ . Le gaz constitué de ces molécules est un gaz parfait : en effet, nous allons supposer que les molécules n'ont pas d'interaction entre elles autre que des chocs.



Enfermées dans l'enceinte cubique, les molécules de ce gaz ont des collisions avec les parois ; à chaque collision sur la face colorisée perpendiculaire  $x$ , la vitesse de la molécule change de  $v_x$  à  $-v_x$ . La variation de la quantité de mouvement selon  $x$  est ainsi de  $\Delta p_x = -v_x - v_x = -2m v_x$ .

La quantité de mouvement transférée à la paroi perpendiculaire à  $x$  est donc de  $2m v_x$  à chaque collision d'une molécule. La molécule va rebondir entre les deux faces perpendiculaires à  $x$ . L'intervalle de temps entre deux collisions de la molécule sur la face colorisée est de

$$\Delta t = \underbrace{2L}_{\text{aller + retour}} / v_x$$

Le transfert de quantité de mouvement par unité de temps à la face sera de  $\frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{2m v_x}{2L/v_x} = \frac{m v_x^2}{L}$  pour 1 molécule.

## Mécanique

Par la 2<sup>ème</sup> loi de Newton,  $\frac{\Delta p_x}{\Delta t}$  est la force exercée sur la face colorisée par la molécule. Pour trouver la force totale, nous devons sommer sur toutes les molécules, puis, pour en tirer la pression, diviser par  $L^2$  :

$$P = \frac{F_x}{L^2} = \frac{1}{L^2} \sum_1^N \frac{m v_{x,i}^2}{L} = \frac{N m}{L^3} (v_x^2)_{moy.} = \frac{N m}{V} \langle v_x^2 \rangle$$

$N$  est ici le nombre de molécules du cube, et  $\langle v_x^2 \rangle = (v_x^2)_{moy.}$ , la moyenne du carré des composantes selon  $x$  des vitesses des molécules.

Pour tout molécule,  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ . Les molécules étant nombreuses et ayant des vitesses distribuées de manière isotrope dans l'espace, les moyennes des carrés des composantes selon  $x$ , selon  $y$  et selon  $z$  sont égales et  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$ . Donc :

$$P = \frac{N m}{3V} \langle v^2 \rangle$$

Cette équation illustre l'esprit de la théorie cinétique des gaz : elle relie une grandeur macroscopique, la pression  $P$ , à une grandeur microscopique, la moyenne du carré, encore appelée la moyenne quadratique, de la vitesse. En réarrangeant l'équation précédente et en utilisant l'équation des gaz parfaits :

$$P V = \frac{N m}{3} \langle v^2 \rangle \quad \underbrace{\quad}_{\text{ég. gaz parfait}} \quad N k T \quad \Rightarrow \quad \langle v^2 \rangle = \frac{3 k T}{m} = \frac{3 R T}{M}$$

puisque  $R = k N_A$  et  $M = N_A m =$  masse molaire du gaz. Le tableau ci-après donne les valeurs de la racine carrée de la vitesse quadratique moyenne pour quelques gaz à la température ambiante.

$$T = 300 \text{ K}$$

Gaz	Masse molaire [g/mol]	$\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ [m/s]	Gaz	Masse molaire [g/mol]	$\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ [m/s]
H <sub>2</sub>	2,02	1920	N <sub>2</sub>	28,0	517
He	4,0	1370	O <sub>2</sub>	32,0	483
Vapeur H <sub>2</sub> O	18,0	645	CO <sub>2</sub>	44,0	412

## L'énergie cinétique

Considérons maintenant une molécule dans notre volume  $V$  ; dans son mouvement, la molécule a des collisions avec la paroi et avec d'autres molécules ; dans ces dernières collisions, la vitesse de notre molécule change. Si nous l'observons pendant un certain intervalle de temps, nous pouvons calculer l'énergie cinétique moyenne de notre molécule. Pour cela, nous faisons l'hypothèse que la moyenne temporelle de la vitesse quadratique est identique à la moyenne de la vitesse quadratique effectuée sur les  $N$  molécules en un instant. Cette hypothèse est justifiée, pour autant que l'énergie totale du système ne soit pas modifiée (pas de variation de l'énergie potentielle extérieure, pas de changement de l'énergie interne) et que l'intervalle d'observation de la molécule soit suffisamment longue.

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

En utilisant le résultat du paragraphe précédent :

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m} \quad \Rightarrow \quad \langle E_{cin} \rangle = \frac{3}{2} kT$$

*A une température  $T$  donnée, toutes les molécules d'un gaz parfait, quelque soit leur masse ont la même énergie cinétique moyenne de translation  $\frac{3}{2} kT$ .*

*Mesurer la température d'un gaz, c'est également mesurer l'énergie cinétique moyenne de translation de ses molécules.*

**Point de contrôle** Un mélange gazeux contient 3 types de molécules dont les masses sont  $m_1 > m_2 > m_3$ .

Classez les 3 types de molécules selon **a)** leur énergie cinétique moyenne, **b)** leur vitesse quadratique moyenne.

## Distribution des vitesses des particules

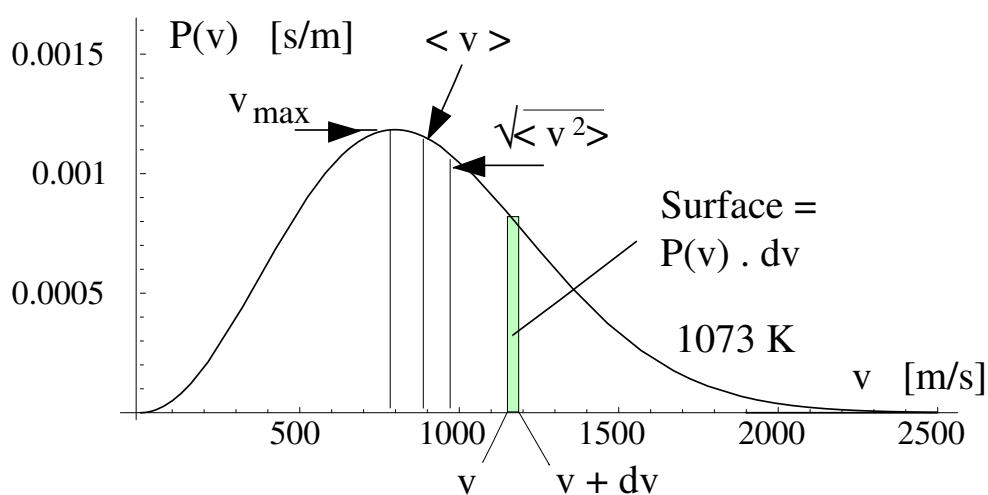
Nous venons de voir la vitesse quadratique moyenne  $\langle v^2 \rangle$  des molécules d'un gaz ; cette vitesse nous donne une première idée sur la vitesse des molécules. Mais nous aimerions en savoir plus, par exemple, quelle est la fraction des molécules qui ont une vitesse plus grande que  $\langle v^2 \rangle$ , plus petite que  $0,5 \langle v^2 \rangle$  ? Pour cela, nous devons connaître la **distribution des vitesses** des molécules.

### Distribution des vitesses à 3 dimensions

L'expression de la fraction des molécules ayant leur vitesse comprise entre  $v$  et  $v + dv$ , quelle que puisse être la direction de cette vitesse, s'écrit :

$$P(v) dv = \frac{dN}{N} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} \exp \left( - \frac{m v^2}{2 k T} \right) v^2 dv$$

Distribution des vitesses (J.C. Maxwell, 1860)



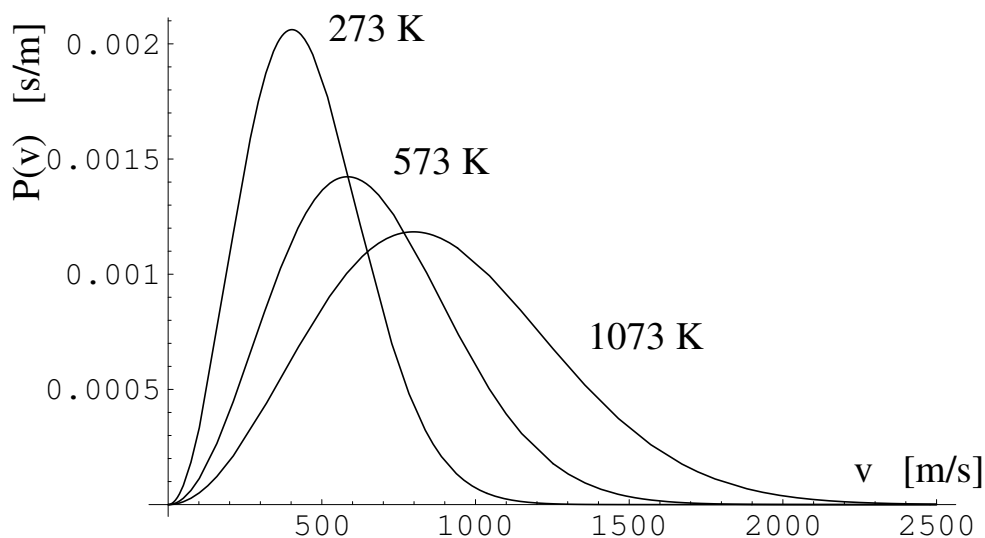
Cette distribution est obtenue dans l'hypothèse que chacune des composantes  $v_x$ ,  $v_y$  et  $v_z$  est distribuée selon une loi de Gauss.  $P(v)$  est une "densité de probabilité" ; pour n'importe quelle vitesse  $v$ , le produit  $P(v) dv$ , grandeur sans dimension, est la **probabilité** que la molécule ait une vitesse comprise entre  $v$  et  $v + dv$ .

## Distribution des vitesses des particules

Puisque  $P(v) dv = \frac{dN}{N}$ , forcément, si nous sommions la probabilité  $P(v) dv$  sur toutes les valeurs possibles de la vitesse, c.à.d. entre 0 et l'infini, nous obtenons :  $\int_0^{\infty} P(v) dv = 1$ .

La fraction des molécules à la température  $T$ , ayant leur vitesse comprise entre  $v_1$  et  $v_2$  est :  $\text{fraction} = \int_{v_1}^{v_2} P(v) dv$ .

La distribution de Maxwell des vitesses varie rapidement avec la température du gaz :



### Moyennes, vitesse la plus probable, etc...

Pour calculer la moyenne d'une grandeur dont nous connaissons la densité de probabilité, nous pondérons cette grandeur par la probabilité et sommions. Ainsi :

**Vitesse moyenne :**

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \cdot P(v) dv = \sqrt{\left( \frac{8 k T}{\pi m} \right)}$$

### Vitesse quadratique moyenne

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 \cdot P(v) dv = \frac{3kT}{m}$$

**Vitesse la plus probable** : elle correspond au maximum de la distribution de vitesses ; pour l'obtenir, il suffit d'annuler la dérivée  $\frac{dP(v)}{dv}$  :

$$\frac{dP(v)}{dv} = 0 \quad \Rightarrow \quad v_{max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

**Exemple** Oxygène à 300 K : avec  $k = 1,38 \times 10^{-23}$  J/K, et  $m = 32 \times 10^{-3} / (6,022 \times 10^{23})$  kg :

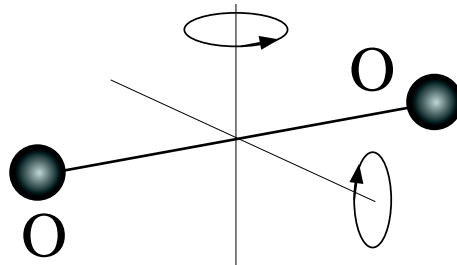
- Vitesse moyenne :  $\langle v \rangle = 445,45$  m/s
- Vitesse quadratique moyenne :  $\langle v^2 \rangle = 233\,767$  m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup> et  
 $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = 483,50$  m/s
- Vitesse la plus probable :  $v_{max} = 394,80$  m/s



## Degrés de liberté

Pour un gaz monoatomique comme He, Ne, Ar, Xe, ... l'énergie cinétique de translation (égale à  $\frac{3}{2}kT$ ) constitue l'entier de l'énergie cinétique, ces atomes, ne pouvant avoir que des translations dans les 3 directions de l'espace.

Pour des molécules di-atomiques, que nous pouvons nous représenter comme les deux boules d'un haltère rigide, nous pouvons imaginer les deux mouvements supplémentaires de rotation figurés sur la figure suivante :



Ces deux mouvements de rotation s'ajoutent au mouvement de translation du CM de la molécule.

Nous pouvons aussi imaginer que les atomes de la molécule peuvent osciller indépendamment l'un de l'autre le long de l'axe qui les joint.

Le nombre de coordonnées nécessaires pour localiser tous les atomes dans une molécule est appelé, dans notre problème, *nombre de degrés de liberté*  $f$ . Ainsi, pour la molécule diatomique :

- en première approximation, nous pouvons considérer que la molécule est décrite par son CM  $\Rightarrow$  3 degrés de liberté,
- nous pouvons ensuite affiner notre vision en la molécule comme un haltère rigide : nous devons ajouter 2 coordonnées pour spécifier l'orientation de l'haltère dans l'espace  $\Rightarrow$  5 degrés de liberté,
- finalement, nous pouvons prendre en considération le fait que les atomes peuvent vibrer indépendamment  $\Rightarrow$  7 degrés de liberté.

## Equipartition de l'énergie

Pour une molécule diatomique, à température ambiante, nous pouvons ne considérer que le mouvement de translation du CM et les rotations ; au delà de 2000 K, l'oscillation doit être pris en compte.

Molécule	Exemple	Degrés de liberté		
		Translation	Rotation	Total $f$
Monoatomique	$He$	3	0	3
Diatomique	$O_2$	3	2	5
Polyatomique	$CH_4$	3	3	6

### Equipartition de l'énergie

Chaque type de molécule a ainsi un certain *nombre de degrés de liberté*. Ces degrés de liberté représente les manières dont la molécule peut stocker de l'énergie. Ainsi, pour la translation, un gaz mono-atomique peut avoir de l'énergie cinétique de translation selon  $x$ , selon  $y$  ou selon  $z$ .

James C. Maxwell introduit le théorème d'équipartition de l'énergie en *associant, en moyenne, à chaque degré de liberté une énergie cinétique de  $\frac{1}{2} k T$  par molécule (ou  $\frac{1}{2} R T$  par mole)*.

Ainsi, pour  $N$  molécules présentant un nombre de degrés de liberté  $f$  :  
 $E_{cin} = \frac{1}{2} f N k T$  ou  $E_{cin} = \frac{1}{2} f N_{mole} R T$  (en moyenne).

Pour des atomes :  $f = 3$  et nous retrouvons bien  $\langle E_{cin} \rangle = \frac{3}{2} N k T$

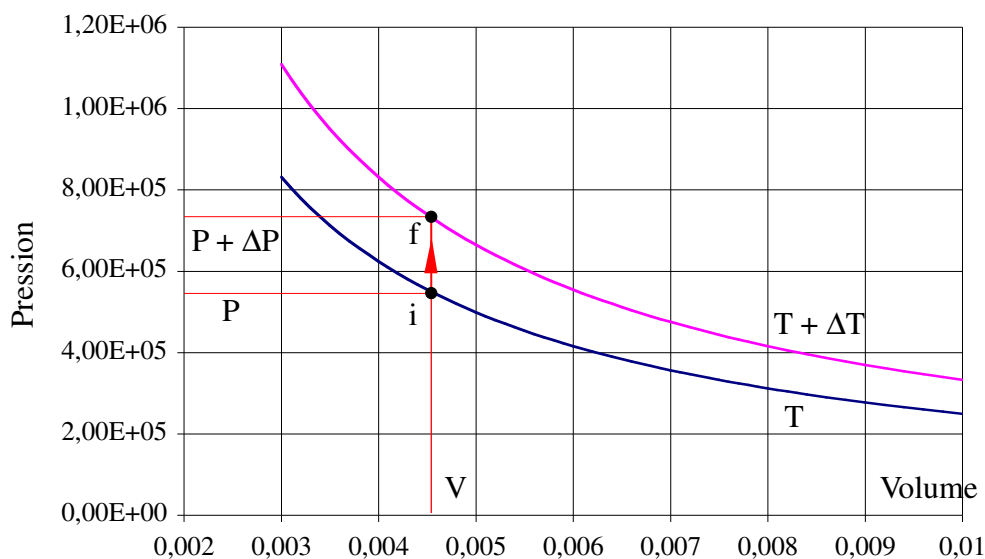
## Chaleurs spécifiques d'un gaz parfait

Nous avons vu au chapitre précédent qu'un gaz parfait est un gaz dilué dont nous pouvons négliger l'énergie potentiel d'interaction des molécules entre elles. Si seule l'énergie cinétique des molécules entre dans la définition de l'énergie interne, cette dernière peut s'écrire :  $U = \frac{1}{2} N f k T$  ou, pour  $N_{mole}$  :  $U = \frac{1}{2} N_{mole} f R T$ ,  $f$  étant le nombre de degrés de liberté de la molécule.

*L'énergie interne  $U$  d'un gaz parfait ne dépend que de sa température. Toute variation  $\Delta U$  de l'énergie interne d'un gaz parfait est due uniquement à une variation de sa température, quelque soit le processus qui a causé cette variation de température.*

### Chaleur spécifique à volume constant d'un gaz parfait

Prenons  $N_{mole}$  d'un gaz parfait à la pression  $P$ , au volume  $V$  et à la température  $T$  dans un cylindre fermé par un piston : nous sommes à l'état  $i$  figuré sur le dessin. En apportant une quantité  $Q$  de chaleur au gaz, tout en gardant le piston fixe, nous passons à l'état  $f$ .



## Chaleurs spécifiques d'un gaz parfait

L'état  $f$  est caractérisé par la pression  $P + \Delta P$ , le volume  $V$  et la température  $T + \Delta T$ . Nous avons :  $Q = C'_V N_{mole} \Delta T$ .

$C'_V$  est appelé la chaleur spécifique molaire à volume constant. Introduisant la chaleur échangée dans le 1er principe de la thermodynamique :

$$\Delta U = C'_V N_{mole} \Delta T + \underbrace{W}_{=0} \Rightarrow C'_V = \frac{\Delta U}{N_{mole} \Delta T} \quad (\text{définition de } C'_V)$$

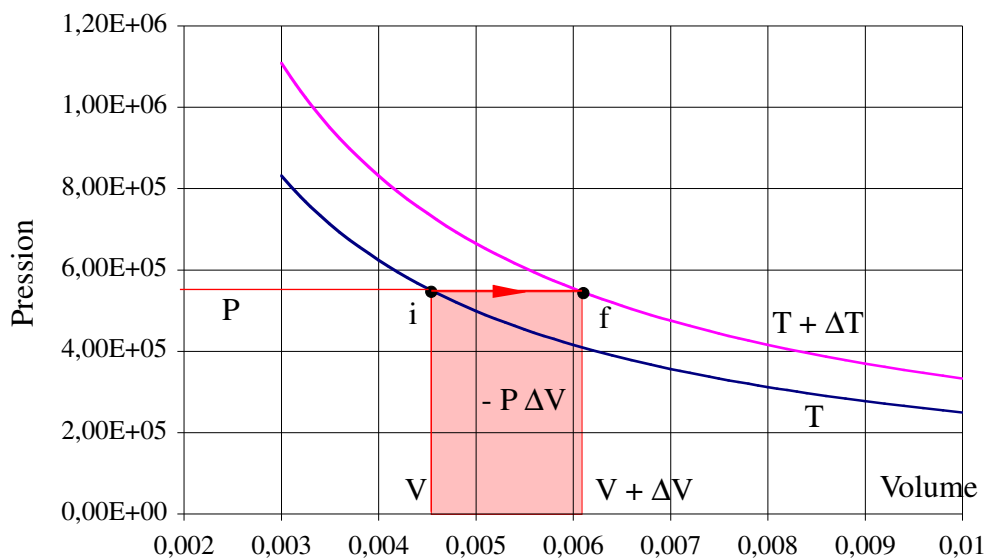
Comme  $U = \frac{1}{2} N_{mole} f R T$ ,  $C'_V = \frac{1}{2} f R$  et

$$\Delta U = N_{mole} C'_V \Delta T$$

	$f$	$C'_V$ [J/mol · K]
Gaz monoatomique	3	$\frac{3}{2} R = 12,47$
Gaz diatomique	5	$\frac{5}{2} R = 20,78$
Gaz polyatomique	6	$3 R = 24,94$

### Chaleur spécifique à pression constante

Nous réalisons maintenant une élévation de température de  $N_{mole}$  d'un gaz parfait de  $T$  à  $T + \Delta T$ , mais en maintenant la pression du gaz constante. La quantité de chaleur à apporter est maintenant  $Q = C'_P N_{mole} \Delta T$ .



## Chaleurs spécifiques d'un gaz parfait

De  $PV = N_{mole} RT$ , nous tirons :

$$W = -P \Delta V = -N_{mole} R \Delta T$$

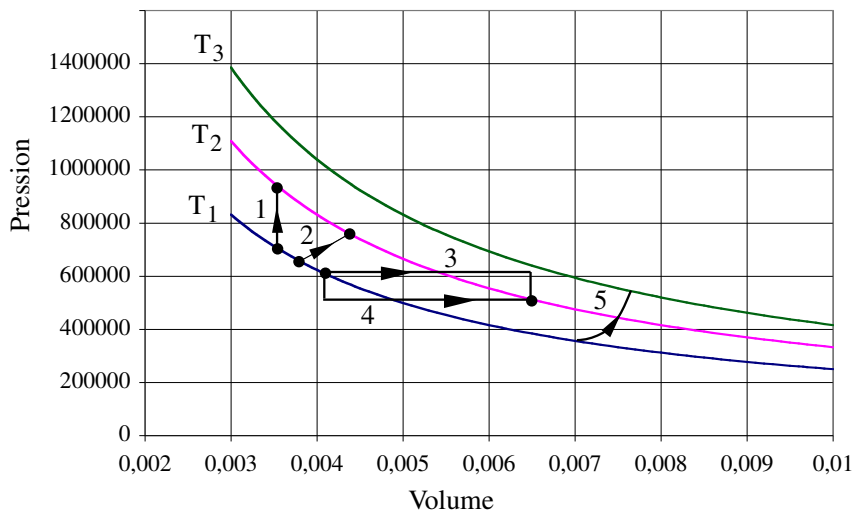
De  $\Delta U = W + Q$ , nous tirons :

$$Q = \Delta U - W = N_{mole} C'_V \Delta T + N_{mole} R \Delta T = C'_P N_{mole} \Delta T$$

$$C'_P - C'_V = R$$

Nous avons  $C'_P > C'_V$  : en effet, dans un processus à pression constante, pour obtenir une élévation de température  $\Delta T$ , nous devons apporter davantage de chaleur que dans un processus à volume constant pour obtenir la même élévation de température, car une partie de cette énergie a servi à augmenter de  $\Delta V$  le volume du gaz.

**Point de contrôle** La figure ci-après donne 5 processus auxquels est soumis un gaz parfait. Ordonnez ces processus selon l'ordre décroissant de la variation de l'énergie interne.



**Exemple** Une bulle de 5 moles d'Hélium est immergée dans l'eau à une profondeur constante. Cette dernière voit sa température augmenter de  $\Delta T = 20 \text{ K}$  et, par conséquent, la bulle d'Hélium gonfle. L'Hélium est un gaz monoatomique et peut être considéré comme un gaz parfait.

– Quelle est la quantité de chaleur apportée à la bulle d'He ?

Nous avons ici, pour la bulle, un processus à pression constante : en effet,

## Chaleurs spécifiques d'un gaz parfait

la bulle se trouve à une profondeur constante et nous pouvons négliger la variation de masse spécifique de l'eau quand sa température augmente de 20 K.

$$Q = N_{mole} C'_P \Delta T = N_{mole} (C'_V + R) \Delta T = N_{mole} \left( \frac{3}{2} R + R \right) \Delta T$$

$$Q = N_{mole} \frac{5}{2} R \Delta T = 2077,5 \text{ Joules}$$

– Quelle est la variation de l'énergie interne de la bulle d'He ?

Bien que la bulle ne soit pas soumise un processus à volume constant, son énergie interne n'augmente pas davantage que si l'on avait eu un processus à  $V = cst$  entre  $T$  et  $T + \Delta T$  ; en effet,  $\Delta U = Q + W$ , une partie de la chaleur  $Q$  apportée par l'échauffement à pression constante a servi à augmenter le volume de la bulle (on doit "travailler" contre la pression hydrostatique).

$$\Delta U = N_{mole} C'_V \Delta T = N_{mole} \frac{3}{2} R \Delta T = 1246,5 \text{ Joules}$$

– Quel est le travail fourni par la bulle pour se gonfler ?

Par le premier principe :  $W = \Delta U - Q$

$$W = 1246,5 - 2077,5 = -831 \text{ Joules}$$

Le travail est négatif puisque fournie par la bulle.

## Détente adiabatique d'un gaz parfait

Considérons 1 mole de gaz parfait enfermé dans un cylindre fermé par un piston isolé. Le gaz n'est plus en contact avec la source de chaleur mais est entièrement isolé.

Si le gaz est isolé thermiquement,  $\delta Q = 0$ , par conséquent :

$$\delta Q = dU - \delta W = dU + P dV \underset{\substack{= \\ \text{gaz par fait}}}{=} C'_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0$$

En divisant par  $C'_V T$  :

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} + \frac{R}{C'_V} \frac{dV}{V} = 0$$

## Chaleurs spécifiques d'un gaz parfait

Si nous nous limitons dans des domaines de températures telles que  $C'_V \approx cste$ , nous pouvons intégrer l'équation précédente :

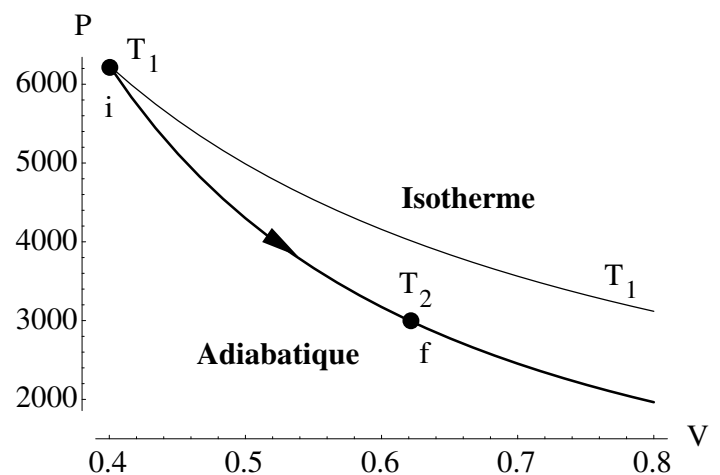
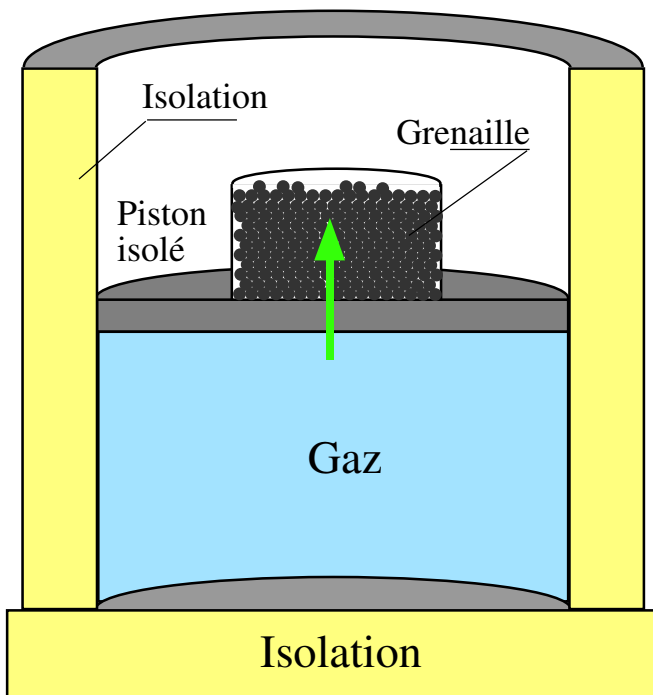
$$\ln T + \frac{R}{C'_V} \ln V = cste \Rightarrow T V^{R/C'_V} = cste$$

Utilisons l'équation de gaz parfaits ( $PV = RT$ ) pour transformer la précédente équation :

$$T V^{R/C'_V} = P V^{1+R/C'_V} = P V^{\left(\frac{C'_P}{C'_V}\right)} = cste$$

On note souvent par  $\gamma = \frac{C'_P}{C'_V}$  le rapport des chaleurs spécifiques à pression et à volume constants ( $\gamma > 1$ ). Ainsi, pour une transformation adiabatique, le gaz parfait obéit à

$$P V^\gamma = cste \quad \gamma = \frac{C'_P}{C'_V}$$



Pour un gaz parfait monoatomique :

$$C'_P = \frac{5}{2}R, \quad C'_V = \frac{3}{2}R, \quad \gamma = \frac{5}{3}$$

Nous donnons sur la figure ci-dessus la variation de la pression en fonction du volume dans une détente isotherme et dans un détente adiabatique,

## Chaleurs spécifiques d'un gaz parfait

pour un gaz parfait monoatomique. Nous remarquons que, pour une baisse de pression donnée, le volume final atteint est moindre dans une détente adiabatique par rapport à la détente isotherme. Ceci est dû au fait que la température baisse dans une détente adiabatique.

**Point de contrôle** Que pouvez-vous dire du travail mécanique échangé lors d'une détente adiabatique comparé au travail échangé lors d'une détente isotherme ? Quelle est la raison de cette différence ?

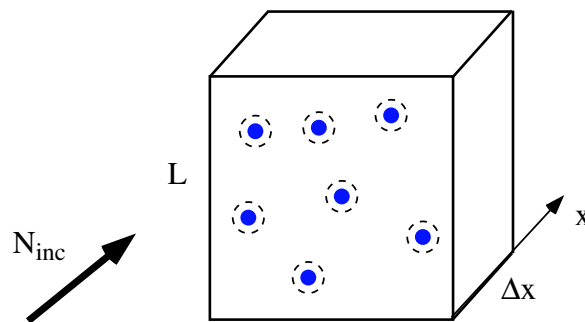


Ce sont les phénomènes dans lesquels quelque chose est *transporté* : matière, énergie (chaleur), quantité de mouvement. Ils se passent dans des systèmes qui ne sont pas à l'équilibre thermodynamique, mais cependant *proches* de cet équilibre.

### Section efficace - Définition du Libre parcours moyen

On considère les molécules d'un fluide comme des sphères rigides de diamètre  $d$ . Si le centre d'une molécule passe à une distance inférieure ou égale à  $d$  du centre d'une autre, on a une *collision*.

Considérons un volume de fluide de section  $L \times L$ , d'épaisseur  $\Delta x$ , avec  $n$  molécules par unité de volume, bombardé par des molécules identiques de vitesse parallèle à l'axe  $x$ .



$$\frac{N_{col}}{N_{inc}} = \frac{\text{Nb de collisions}}{\text{Nb de molécules incidentes}} = \frac{\text{Surface des "cibles"}}{\text{Surface totale}}$$

$$\text{Surface d'une cible} = \sigma \quad \text{Surface des cibles} = nL^2\sigma\Delta x$$

$$\frac{N_{col}}{N_{inc}} = n\sigma\Delta x$$

Chaque collision enlève du *faisceau* une molécule incidente, donc, si nous appelons  $N$  le nombre de particules incidentes (au lieu de  $N_{inc}$ ) :

$$\Delta N = -N_{col} = -Nn\sigma\Delta x$$

Après une distance  $x$  finie, on n'a plus que  $N(x)$  molécules :

$$N(x) = N_0 e^{-n\sigma x}, \quad N_0 = N(x=0)$$

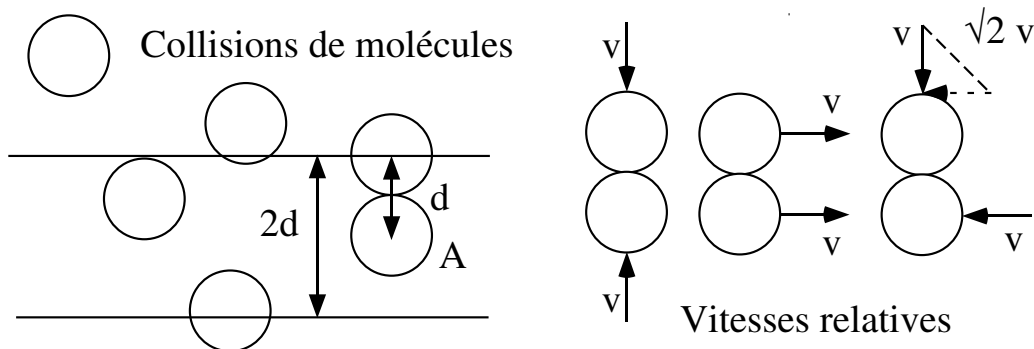
La *section efficace*  $\sigma$  n'est pas nécessairement égale dans tous les cas à la section géométrique  $\pi d^2/4$ , elle rend plutôt compte de l'intensité de l'interaction entre les particules cible et incidentes.

Le *libre parcours moyen*  $\lambda$  est la distance moyenne parcourue par une molécule incidente avant de subir une collision.

### Collisions dans un gaz

Supposons que les molécules soient des sphères rigides de diamètre  $d$  et qu'elles aient une vitesse moyenne  $\langle v \rangle$ . Une molécule A, de vitesse  $\langle v \rangle$ , balayera par unité de temps un volume de  $\pi d^2 \langle v \rangle$ .

Si le gaz contient  $n$  molécules par unité de volume, le nombre de collisions par unité de temps sera  $\pi n d^2 \langle v \rangle$ . En fait, il faut tenir compte du fait que *toutes* les molécules sont en mouvement : on doit prendre les vitesses relatives des molécules les unes par rapport aux autres. La moyenne de la vitesse relative est de  $\sqrt{2} \langle v \rangle$  et le nombre de collisions que la molécule subit est de  $\sqrt{2} \pi n d^2 \langle v \rangle$ .



La grandeur  $\pi d^2$  est appelée "*section efficace*" de collision. On définit également le "*libre parcours moyen*"  $\lambda$  comme la distance moyenne que parcourt la molécule entre deux collisions. Le nombre moyen de collisions que subit la molécule par unité de temps est de  $\sqrt{2} \pi n d^2 \langle v \rangle$  ; pendant ce même intervalle de temps, il a parcouru une distance de  $\langle v \rangle$ . Nous avons

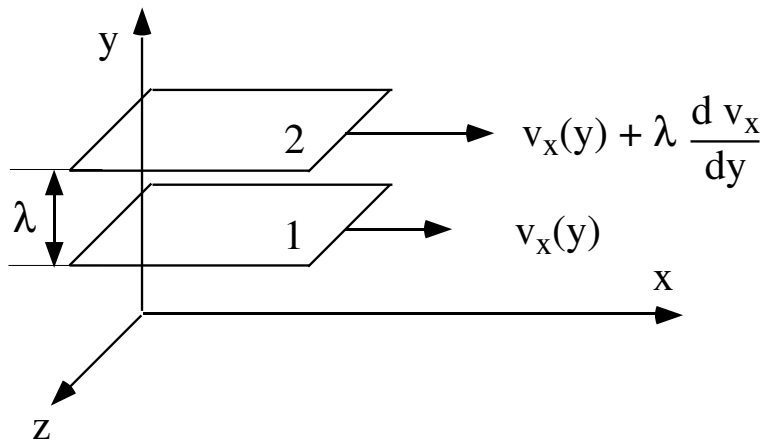
donc :

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{\sqrt{2} \pi n d^2 \langle v \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n d^2}$$

Pour calculer le libre parcours moyen, on doit connaître le diamètre  $d$ . On peut, par ex., utiliser le paramètre  $b$  de l'équation du gaz de van der Waals.

### Viscosité

Considérons un gaz en écoulement laminaire dans la direction  $Ox$  ; les vitesses des différentes nappes de ce gaz varient selon  $Oy$ . Une molécule passant de 1 à 2 aura une vitesse, donc une quantité de mouvement, plus faible en moyenne que celles des molécules de la nappe 2 et sera accélérée. L'inverse est évidemment vrai pour les molécules passant de 2 à 1. Le résultat de ces passages est une diminution de la vitesse moyenne des molécules de 2 et une augmentation de celle de 1. Nous pouvons prendre le libre parcours moyen  $\lambda$  comme distance moyenne sur laquelle le transfert de quantité de mouvement se fait.



Si le taux de variation de la vitesse est  $\frac{d\langle v_x \rangle}{d y}$ , la différence de vitesse des deux nappes sera de  $\lambda \frac{d\langle v_x \rangle}{d y}$  et une molécule de masse  $m$  passant d'une

couche à l'autre transportera une quantité de mouvement de  $\pm m \lambda \frac{d\langle v_x \rangle}{d y}$ .

Le nombre de molécules passant *dans les deux sens, par unité de surface et unité de temps* est de  $\frac{1}{2} n \langle v \rangle$ ; la quantité de mouvement qu'ils

véhiculent par unité de temps sera donc

$$\frac{1}{2} n \langle v \rangle \cdot m \lambda \frac{d\langle v_x \rangle}{dy}$$

[Le nombre de molécules dont la distribution des vitesses est isotrope et qui atteignent une surface unité par unité de temps est de  $\frac{dn}{dt} = \frac{1}{4} n \langle v \rangle$ . (Attention, nous supposons ici que la vitesse de molécules est très supérieure à la vitesse des nappes de gaz 1 et 2 : la vitesse moyenne  $\langle v \rangle$  est de plusieurs centaines de  $m/s$ ).]

Le transport de quantité de mouvement par unité de temps obtenu est équivalent à la force de viscosité par unité de surface :

$$\eta \frac{d\langle v_x \rangle}{dy} = \frac{1}{2} n \langle v \rangle \cdot m \lambda \frac{d\langle v_x \rangle}{dy}$$

$$\eta = \frac{1}{2} n \langle v \rangle \cdot m \lambda$$

En utilisant l'expression du libre parcours moyen, nous obtenons :

$$\boxed{\eta = \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{m\langle v \rangle}{\pi d^2}} \quad \text{Maxwell}$$

Ceci montre que la viscosité d'un gaz ne dépend pas de sa densité ! Sa vérification expérimentale constitue un des triomphes de la théorie cinétique des gaz.

L'explication physique apparaît dans la démonstration que nous avons faite : à faible densité, nous avons peu de molécules passant d'une couche à l'autre dans le gaz en mouvement. Cependant, le libre parcours moyen étant plus grand dans un gaz de faible densité, le transfert de quantité de mouvement est également proportionnellement plus élevé. À de très fortes densités, nous ne pouvons plus considérer le gaz comme constitué de sphères dures (notre hypothèse de départ) et la viscosité dépend de la densité du gaz.

La théorie cinétique prédit que la viscosité est proportionnelle à  $\langle v \rangle$ , c'est à dire à  $\sqrt{T}$ . L'expérience montre que ce n'est qu'approximativement vrai : la viscosité croît plus rapidement que ne le prévoit la loi en  $\sqrt{T}$ . La raison en est que les molécules ne sont pas des sphères dures de diamètre  $d$ . À haute température, les molécules ont de

grandes vitesses et peuvent pénétrer à l'intérieur du diamètre  $d$  avant de s'en faire repousser ! Cette pénétration augmente la viscosité.

**Résumé sur les étapes de la démonstration.**

Hypothèses : les molécules sont des sphères dures, ayant des collisions élastiques. Le fluide a une vitesse nette selon  $x$  :  $\langle v_x \rangle \ll \langle v \rangle$  .

- Deux nappes de fluide distantes de 1 libre parcours moyen selon  $y$ , direction selon laquelle  $v_x$  varie.
- Une molécule passant d'une nappe à l'autre, transfère un supplément de quantité de mouvement  $\pm m \lambda \frac{d\langle v_x \rangle}{dy}$  .
- S'il y a  $n$  molécules dont la distribution des vitesses est isotrope, le nombre de ces molécules atteignant une surface unité par unité de temps est de  $\frac{dn}{dt} = \frac{1}{4} n \langle v \rangle$  . (← long à démontrer.)
- Le transfert de quantité de mouvement entre les deux nappes est de :

$$\frac{1}{4} n \langle v \rangle \left[ m \lambda \frac{d\langle v_x \rangle}{dy} - (-) m \lambda \frac{d\langle v_x \rangle}{dy} \right] = \frac{1}{2} n \langle v \rangle m \lambda \frac{d\langle v_x \rangle}{dy}$$

par unité de temps et de surface des nappes.

- Loi de Newton : Force = transfert de quantité de mouvement par unité de temps. Donc la force de viscosité entre les deux nappes, par unité de surface, est de :

$$F_{viscosité} = \eta \frac{d\langle v_x \rangle}{dy} = \frac{1}{2} n \langle v \rangle m \lambda \frac{d\langle v_x \rangle}{dy} \Rightarrow \eta = \frac{1}{2} n \langle v \rangle m \lambda$$

- Si nous n'avons que des collisions entre sphères dures, nous pouvons utiliser la relation donnant le libre parcours moyen établi avant et :

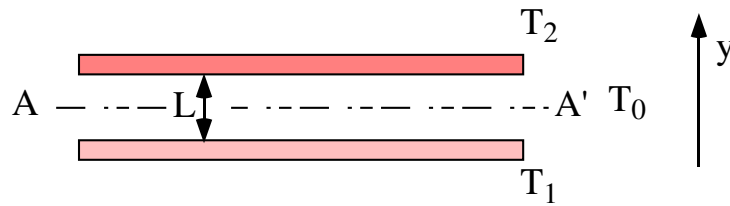
$$\eta = \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{m \langle v \rangle}{\pi d^2} \quad \text{indépendant de } n$$

**Conductibilité thermique**

Considérons deux plaques aux températures  $T_1$  et  $T_2$ , séparées par une couche de fluide d'épaisseur  $L$  et de surface  $S$ . Le coefficient de *conductibilité thermique*  $\kappa$  est définie comme le flux de chaleur par unité de temps, par unité de gradient de température à travers une surface unité ;

$$\frac{dQ}{dt} = - \kappa S \frac{dT}{dy}$$

$\frac{dQ}{dt}$  est la quantité de chaleur passant par unité de temps à travers la surface. Le signe - est là parce que la chaleur va de la plaque chaude à la plaque froide.



**Interprétation** : Il y a un transfert d'énergie cinétique par les molécules qui traversent  $AA'$ . L'énergie de celles qui traversent de haut en bas est plus grande que l'énergie de celles qui traversent de bas en haut, si  $T_2 > T_1$

Le problème ici est en tout point identique à celui que nous avons traité lors de la résolution du problème de la viscosité. Nous avons alors une différence de vitesse entre les deux nappes de fluide ; ici, nous avons une différence de température, c.à.d. d'énergie cinétique, avec  $y$ .

On se reportera au développement effectué au paragraphe précédent sur la viscosité. Nous avons alors, pour une surface unité

$$\eta \frac{d\langle v_x \rangle}{dy} = \frac{1}{2} n \langle v \rangle \cdot m \lambda \frac{d\langle v_x \rangle}{dy}$$

$\eta$  était le coefficient de viscosité,  $\langle v \rangle$  la vitesse moyenne des molécules.

En comparant avec l'expression précédente et en remplaçant  $\eta$  par  $\kappa$  et  $\frac{d\langle v_x \rangle}{dy}$  par  $\frac{dT}{dy}$  et par  $\frac{dE_{cin}}{dy}$ , nous avons :

$$\kappa \frac{dT}{dy} = \frac{1}{2} n \langle v \rangle \cdot \lambda \cdot \frac{dE_{cin}}{dy} \quad \text{pour une surface unité}$$

$\frac{dE_{cin}}{dy}$  est ici le taux de variation de  $E_{cin}$ , énergie cinétique moyenne d'une molécule avec la distance  $y$ . Mais :

$$\frac{dE_{cin}}{dy} = \frac{dT}{dy} \cdot \frac{dE_{cin}}{dT} \quad \text{et} \quad \frac{dE_{cin}}{dT} = m c_V,$$

$m$  étant la masse d'une molécule et  $c_V$  la chaleur spécifique. Donc :

$$\kappa = \frac{1}{2} n m c_V \langle v \rangle \cdot \lambda = \frac{1}{2} \rho \cdot c_V \langle v \rangle \cdot \lambda$$

## Diffusion

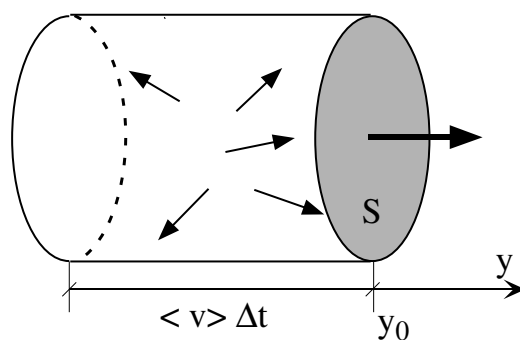
Nous nous intéressons ici à la diffusion dans un mélange de deux gaz : on considère des molécules de type  $\star$  dont le nombre par unité de volume est  $n^\star$ . Ces molécules sont diluées parmi des molécules ordinaires ( $n$  par unité de volume). On suppose que  $n^\star \ll n$ .

Si  $n^\star$  dépend de l'endroit où l'on se trouve, par exemple de  $y$ , il y aura un flux de molécules  $\star$  allant de la région où  $n^\star$  est le plus grand vers la région où  $n^\star$  est le plus petit. Le transport ici est un transport de masse. En appelant  $\Gamma$  le débit des molécules  $\star$ , nous avons

$$\Gamma = -D \frac{dn^\star}{dy} \quad D \text{ est le coefficient de diffusion.}$$

[Le signe  $-$  indique que la diffusion des molécules  $\star$  se fait de la région où leur concentration est la plus grande vers celle où elle est la plus faible].

Pour simplifier, nous allons considérer que les molécules  $\star$  sont très semblables aux molécules ordinaires (approximativement les mêmes masses et les mêmes dimensions). [On peut, par exemple, prendre des molécules *marquées*, technique couramment utilisée dans laquelle on remplace un des atomes de la molécule par un isotope radioactif.]



Supposons que le nombre de molécules  $\star$  par unité de volume soit de  $n_0^\star$  à la surface  $S$  situé à la cote  $y_0$ . Par symétrie, le nombre de ces molécules se déplaçant dans la direction  $+y$  ou  $-y$  est de  $\frac{n^\star}{6}$ . Donc, le nombre de molécules se déplaçant vers  $+y$  en  $\Delta t$  est de  $\frac{1}{6} n^\star S \langle v \rangle \Delta t$  et le nombre

de ces molécules traversant la surface S dans le sens  $+y$  par unité de temps et par unité de surface (débit) sera :  $\Gamma_+ = \frac{1}{6} \frac{n^* S \langle v \rangle \Delta t}{S \Delta t} = \frac{1}{6} n^* \langle v \rangle$

Pour une concentration uniforme,  $\frac{dn^*}{dy} = 0$ ,  $n^* = n_0^*$ , et les débits selon

$\pm y$  sont égaux. Si  $\frac{dn^*}{dy} \neq 0$ , le nombre de molécules se déplaçant dans le sens  $+y$  (respect.  $-y$ ) sera proportionnel à la concentration  $n^*$  à la cote

$$(y_0 - \lambda) \text{ (resp. } (y_0 + \lambda)) : \Gamma_{\pm} = \frac{1}{6} \underbrace{\left( n_0^* \mp \frac{dn^*}{dy} \Big|_{y=y_0} \cdot \lambda \right)}_{\text{concentration en } y_0 \mp \lambda} \langle v \rangle$$

Le débit total s'écrit donc :

$$\Gamma = \Gamma_+ - \Gamma_- = -\frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle \frac{dn^*}{dy} \Big|_{y=y_0} \equiv -D \frac{dn^*}{dy} \Big|_{y=y_0}$$

$$\Rightarrow \boxed{D = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle}$$

## Résumé

Phénomène	Transport de	Expression
Viscosité	Quantité de mouvement	$\eta = \frac{1}{2} n m \lambda \langle v \rangle$
Conductibilité	Energie cinétique	$\kappa = \frac{1}{2} n m \lambda c_V \langle v \rangle$
Diffusion	Masse	$D = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle$