

En utilisant la loi des pressions partielles, nous pouvons écrire

$$P_{\text{PCl}_5} + P_{\text{PCl}_3} + P_{\text{Cl}_2} = P_t = 1.00 \text{ atm.}$$

Nous savons que

$$P_{\text{Cl}_2} = P_{\text{PCl}_3}, \quad P_{\text{PCl}_5} = 0.553 - P_{\text{Cl}_2},$$

puisque une mole de  $\text{PCl}_3$  et une mole de  $\text{Cl}_2$  se forment chaque fois qu'une mole de  $\text{PCl}_5$  se dissocie. Par conséquent, la loi de Dalton peut s'écrire

$$0.553 - P_{\text{Cl}_2} + P_{\text{Cl}_2} + P_{\text{Cl}_2} = 1.00,$$

$$P_{\text{Cl}_2} = 0.447 \text{ atm,}$$

et

$$P_{\text{PCl}_3} = 0.447 \text{ atm,} \quad P_{\text{PCl}_5} = 0.106 \text{ atm.}$$

## 2.2 LA THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ

Dans l'introduction de ce chapitre, nous avons indiqué que le chimiste doit souvent relier les propriétés macroscopiques de la matière aux propriétés des atomes individuels. Dans cette section, nous verrons que de simples suppositions au sujet de la structure et du comportement des atomes en phase gazeuse conduisent à une théorie moléculaire des gaz qui est compatible avec plusieurs propriétés macroscopiques observées.

Pour développer une théorie moléculaire des gaz, on doit d'abord supposer que l'on peut représenter un gaz par un « modèle » simple. Un modèle est une conception imaginaire incluant les seules caractéristiques que l'on croit importantes pour déterminer le comportement du système physique réel. Ces caractéristiques sont souvent choisies par intuition, ou quelquefois basées sur les mathématiques. On ne peut juger de la validité d'un modèle que si son comportement est conforme aux faits expérimentaux.

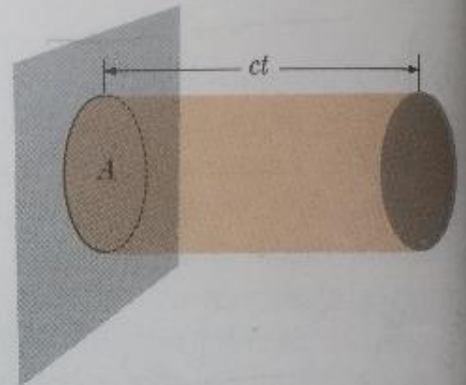
Une caractéristique très importante de notre modèle est que les particules de gaz, atomes ou molécules, se comportent comme des points massifs qui n'exercent la plupart du temps aucune force les uns sur les autres. Cette supposition nous vient des mesures des densités des solides qui montrent que le volume réel occupé par une seule molécule n'est que d'environ  $10^{-23} \text{ cm}^3$ , tandis qu'il est  $(22.4 \times 10^3) / (6 \times 10^{23}) = 3 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$  pour un gaz à une pression de 1 atm. Puisque le volume réel d'une molécule est tellement plus petit que l'espace occupé par une molécule à l'état gazeux, il est juste de supposer que les molécules sont des particules individuelles qui se comportent comme si elles étaient seules, sauf pendant de très courts moments lorsqu'elles entrent en collision l'une avec l'autre. De plus, comme les molécules des gaz n'exercent une force les unes sur les autres que durant de brefs instants lorsqu'elles entrent en collision, toutes les propriétés macroscopiques évidentes des gaz doivent surtout résulter de ce que leurs molécules se meuvent librement. C'est la raison pour laquelle l'idée que nous sommes sur le point de développer est appelée théorie cinétique des gaz.

## ivation de la loi de Boyle-Mariotte

Dans les pages suivantes, nous décrirons trois manières de dériver la loi de Boyle-Mariotte. La première aboutit directement à la loi, mais elle est peut-être la moins convaincante des trois. Elle donne le bon résultat mais après des simplifications évidentes. La deuxième est semblable à la première, mais plus soignée qu'elle car elle évite une simplification importante. La troisième part d'un point de vue tout à fait différent. Elle échappe à toutes les simplifications repréhensibles et est ainsi beaucoup plus convaincante. Elle a le désavantage d'être moins descriptive et mécanique que les autres, mais elle est très rigoureuse et applicable aux gaz non parfaits. Nous décrirons ces trois dérivations de la loi de Boyle-Mariotte afin de montrer l'importance des méthodes et des processus de pensée qu'il faut suivre pour obtenir une dérivation, qui est le résultat final.

FIG. 2.6

Cylindre imaginaire de base  $A$  et de hauteur  $ct$  qui contient les molécules qui heurtent  $A$  dans le temps  $t$ .



En vue d'évaluer la pression, ou la force par unité de surface, qu'exercent les molécules en se heurtant, observons  $N$  molécules, toutes de même masse, se trouvant dans un cube de volume  $V$ . Supposons d'abord que toutes les molécules se déplacent dans les trois directions des coordonnées cartésiennes perpendiculaires aux parois du récipient et à la même vitesse  $c$ . Fixons maintenant notre attention sur un cylindre imaginaire perpendiculaire à l'une des parois, comme dans la figure 2.6. Choisissons arbitrairement la surface  $A$  comme base du cylindre et, pour sa hauteur,  $ct$ , où  $c$  est la vitesse moléculaire et  $t$ , un court laps de temps. Le cylindre renferme toutes les molécules qui heurteront la paroi dans le temps  $t$ , car les molécules se trouvant au sommet du cylindre et se déplaçant vers la paroi parcourront exactement la distance  $ct$  dans le temps  $t$ . Les molécules qui sont plus proches de la paroi l'atteindront en moins de temps.

La force résultant d'une collision de la molécule avec une paroi est donnée par la seconde loi de Newton:

$$f = ma,$$

où  $a$  est l'accélération de la molécule. Puisque l'accélération est le changement de

vitesse par unité de temps, nous pouvons utiliser la seconde loi de Newton sous la forme

$$f = ma,$$

$$f = m \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\Delta(mc)}{\Delta t},$$

force = changement de la quantité de mouvement par unité de temps.

Plutôt que de calculer  $\Delta(mc)/\Delta t$ , le changement de la quantité de mouvement par unité de temps, nous calculerons le changement de la quantité de mouvement de la molécule par collision et nous le multiplierons par le nombre de collisions sur la paroi par unité de temps. Cela donne

force = changement de la quantité de mouvement par choc  
× chocs par unité de temps.

Le changement de la quantité de mouvement lors d'un choc peut être obtenu en soustrayant de la quantité de mouvement d'une molécule avant une collision avec la paroi sa quantité de mouvement après la collision. Au début, une molécule qui se déplace vers la paroi a la quantité de mouvement  $mc$ ; après qu'elle s'est heurtée à la paroi, on suppose que sa vitesse est exactement la même en sens inverse. La quantité de mouvement après la collision est donc  $-mc$ , et le changement de la quantité de mouvement, la valeur finale moins la valeur initiale, est

$$\Delta(mc) = -mc - mc = -2mc.$$

Cette expression est la quantité de mouvement (ou force vive) de la molécule et sa valeur négative, où  $2mc$ , est le changement de la quantité de mouvement communiquée à la paroi, puisque la quantité de mouvement est conservée dans toute collision.

Nous pouvons maintenant calculer très facilement le nombre de collisions avec la surface  $A$  dans le temps  $t$ . Le volume du cylindre est  $Act$  et, puisque le nombre de molécules par unité de volume est  $N/V$ , le nombre total des molécules dans le cylindre est  $NAct/V$ . Cependant, seulement un sixième des molécules se déplacent vers la paroi puisqu'un tiers seulement se déplacent le long de l'un des trois axes des coordonnées, et que seulement la moitié de celles-ci se déplacent dans la bonne direction. Donc, le nombre de molécules se heurtant à  $A$  par unité de temps est

$$\frac{1}{6} \frac{N}{V} \frac{Act}{t} = \frac{1}{6} \frac{NAc}{V}.$$

Ainsi, pour la force sur  $A$ , nous obtenons

$$f = 2mc \times \frac{1}{6} \frac{NAc}{V} = \frac{1}{3} \frac{NAmc^2}{V}.$$

La pression est la force par unité de surface  $f/A$ , d'où

$$P = \frac{f}{A} = \frac{1}{3} \frac{Nmc^2}{V} \quad \text{ou} \quad PV = \frac{1}{3} Nmc^2 = \frac{2}{3} N(mc^2/2).$$

Nous pouvons apporter une correction à la fausse hypothèse que toutes les molécules ont la même vitesse  $c$  en remplaçant  $c^2$  dans l'expression précédente par la valeur moyenne  $\overline{c^2}$ . Ainsi nous avons

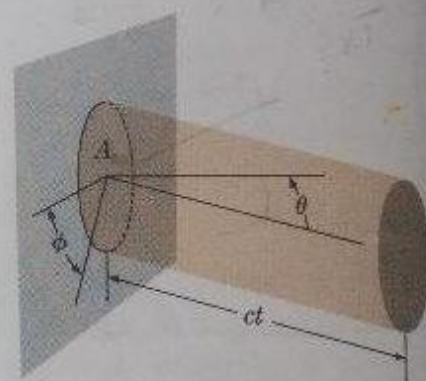
$$PV = \frac{2}{3}N(\overline{mc^2}/2). \quad (2.8)$$

Cette expression est équivalente à la loi de Boyle-Mariotte. En fait, il est vrai que  $\frac{1}{2} \overline{mc^2}$ , l'énergie cinétique moyenne des molécules à l'état gazeux, est constante à température constante. L'équation (2.8) exprime donc exactement la loi de Boyle-Mariotte: le produit de la pression et du volume d'un gaz parfait est une constante qui est fonction du nombre de molécules du gaz.

La dérivation précédente donne réellement le bon résultat, mais il est faux de supposer que toutes les molécules se déplacent parallèlement aux axes des coordonnées ou perpendiculairement aux parois et cela nous porte à douter du résultat. Fort heureusement, nous pouvons éviter de faire cette hypothèse et cela nous permet de déduire la dérivation au moyen de calculs.

FIG. 2.7

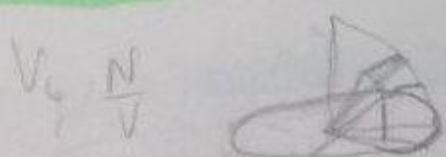
Un cylindre oblique à collisions de hauteur inclinée  $ct$  et de base  $A$ . Toutes les molécules s'y déplaçant vers la paroi selon des directions spécifiées par  $\theta$  et  $\phi$  se heurteront à la paroi pendant le temps  $t$ .



Fixons notre attention sur le cylindre représenté à la figure 2.7. La surface de sa base est  $A$ , et sa hauteur  $ct$ , où  $c$  est la vitesse moléculaire et  $t$ , un court laps de temps. L'axe du cylindre est déterminé par l'angle  $\theta$  qu'il forme avec la direction perpendiculaire à la paroi, et l'angle  $\phi$ . Les molécules qui se déplacent dans le cylindre parallèlement à son axe ont une composante de vitesse perpendiculaire à la paroi de  $c \cos \theta$ , et lors de leurs collisions avec la paroi, elles acquièrent une nouvelle composante perpendiculaire  $-c \cos \theta$ . La force d'impulsion communiquée à la paroi par une telle collision est donc  $2mc \cos \theta$ .

Nous devons maintenant trouver le nombre de molécules qui se meuvent parallèlement à cet axe dans le cylindre. Ce nombre est simplement le volume du cylindre  $Act \cos \theta$ , multiplié par le nombre de molécules par unité de volume  $N/V$ , multiplié par la fraction des molécules se déplaçant dans la direction spécifiée par le petit écart des angles  $\theta, \theta + d\theta$ , et  $\phi, \phi + d\phi$ . Cette fraction est

$$\frac{d\phi \sin \theta d\theta}{4\pi},$$



qui s'obtient en divisant  $r^2 \sin \theta d\theta d\phi$ , la section de surface d'une sphère de rayon  $r$  correspondant aux angles différentiels  $d\phi$  et  $d\theta$ , par la surface totale de la sphère  $4\pi r^2$ . Par conséquent, le changement de force d'impulsion par unité de surface et de temps (c'est-à-dire la pression) dû aux molécules dans le cylindre est

ou  $\gamma = \frac{1}{2}$

$$\left(\frac{2mc \cos \theta}{At}\right) (Act \cos \theta) \left(\frac{N}{V}\right) \left(\frac{d\phi \sin \theta d\theta}{4\pi}\right)$$

$$\frac{Nmc^2}{2\pi V} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi.$$

Pour obtenir la pression totale résultant de toutes les orientations possibles du cylindre, il faut additionner (par intégration) les valeurs des termes trigonométriques pour toutes les valeurs permises de  $\theta$  et de  $\phi$ . L'angle  $\theta$  peut varier de 0 à  $\pi/2$  avant que le cylindre imaginaire touche la paroi, tandis que  $\phi$  peut aller de 0 à  $2\pi$ . Nous devons évaluer

$$\frac{Nmc^2}{2\pi V} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta.$$

L'intégrale par rapport à  $\phi$  donne simplement  $2\pi$ . L'intégrale par rapport à  $\theta$  peut être évaluée en notant que  $d(\cos \theta) = -\sin \theta d\theta$ , de sorte que, si nous posons  $x = \cos \theta$ , nous avons

$$\int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = -\int_1^0 x^2 dx = -\frac{x^3}{3} \Big|_1^0 = \frac{1}{3}.$$

L'expression de la pression totale devient alors

$$P = \frac{Nmc^2}{2\pi V} (2\pi) \left(\frac{1}{3}\right)$$

ou, en transposant et en remplaçant  $c^2$  par  $\overline{c^2}$ ,

$$PV = \frac{2}{3} \frac{Nmc^2}{2},$$

qui est le résultat obtenu par la méthode la plus élémentaire.

Nous pouvons utiliser la même technique pour calculer le taux de collisions des molécules sur une unité de surface d'une paroi à partir de toutes les directions. La contribution à partir d'un cylindre ayant l'orientation  $\phi$ ,  $\theta$  est le volume du cylindre  $Act \cos \theta$ , multiplié par le nombre de molécules par unité de volume  $N/V$  et la fraction se déplaçant le long de  $\theta$ ,  $\phi$  vers la paroi,  $\sin \theta d\theta d\phi/4\pi$ , divisé par le temps  $t$  et la surface  $A$ :

$$\left(\frac{Act}{At} \cos \theta\right) \left(\frac{N}{V}\right) \left(\frac{\sin \theta d\theta d\phi}{4\pi}\right).$$

Pour obtenir le taux total des collisions sur une unité de surface de la paroi, nous intégrons pour tous les angles permis:

$$\text{taux de collisions sur la paroi} = \frac{Nc}{4\pi V} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta = \frac{Nc}{4V} \quad (2.9)$$

*Handwritten notes:*  $\frac{c \cdot N \cdot \bar{v}}{4} = \frac{n \cdot N_0 \cdot \bar{v}}{V \cdot 4}$

Nous pouvons remplacer  $c$  par la vitesse moyenne  $\bar{c}$  et obtenir ainsi une expression exacte du taux de collisions sur la paroi. Remarquons que la méthode élémentaire que nous avons d'abord employée pour dériver la loi de Boyle-Mariotte donnerait  $N\bar{c}/6V$  pour le taux de collisions sur la paroi, ce qui est trop faible. C'est grâce à des erreurs de compensation qu'elle a permis de dériver correctement la loi de Boyle-Mariotte.

Nous allons maintenant dériver l'équation d'état pour un gaz par une troisième méthode, beaucoup plus rigoureuse, mais un peu plus simple. Cette dernière technique, qui fait intervenir le théorème du viriel, expose très clairement le minimum d'hypothèses nécessaires pour dériver la loi de Boyle-Mariotte. Elle possède la très importante caractéristique de fournir une base permettant de traiter rigoureusement des gaz parfaits. Avant de dériver l'équation d'état, nous devons prouver le théorème du viriel.

Considérons  $S_x$ , le produit de la composante  $x$  de la quantité de mouvement  $p_x$  fois la coordonnée  $x$ :

$$S_x = xp_x.$$

La dérivée de  $S_x$  par rapport au temps est

$$\frac{dS_x}{dt} = \frac{dx}{dt} p_x + x \left( \frac{dp_x}{dt} \right). \quad (2.10)$$

Cherchons maintenant la valeur moyenne de  $dS_x/dt$  pour une longue période de temps  $\tau$ . Cela peut s'obtenir en additionnant toutes les valeurs de  $dS_x/dt$  pendant ce temps et en divisant par  $\tau$ . Puisque nous pouvons considérer les valeurs de  $dS_x/dt$  comme continues, nous pouvons effectuer l'addition (et faire la moyenne) par intégration. La moyenne que nous voulons est

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{dS_x}{dt} \right\rangle &= \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{dS_x}{dt} dt = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dS_x = \frac{S_x}{\tau} \Big|_0^\tau \\ &= \frac{S_x(\tau) - S_x(0)}{\tau} \end{aligned}$$

*Handwritten notes:*  $\sum dS = S_m \cdot \tau$

Pour les systèmes mécaniques où le mouvement des particules est restreint, la quantité  $S_x$  a une limite supérieure. Pour une molécule gazeuse confinée dans un volume restreint, les coordonnées ont des limites supérieures qui sont évidemment fixées par les parois du récipient. De plus, la quantité de mouvement a une limite supérieure déterminée par l'énergie cinétique totale finie. Par conséquent, la quantité  $S_x(\tau) - S_x(0)$  doit aussi être finie et, en fait, peut être très petite. Puisque

$$\int \frac{dS}{dt} dt = \left\langle \frac{dS}{dt} \right\rangle \tau \quad \left( \frac{dS}{dt} \right) = \frac{1}{\tau} \int \frac{dS}{dt} dt$$

nous pouvons arbitrairement choisir une longue période pour faire la moyenne, nous pouvons éliminer la quantité  $[S_x(\tau) - S_x(0)]/\tau$ . Ainsi, la moyenne de  $dS_x/dt$  pour une longue période de temps disparaît et, de l'équation (2.10), nous obtenons

$$\left\langle \frac{dS_x}{dt} \right\rangle = 0 = \left\langle \frac{dx}{dt} p_x \right\rangle + \left\langle x \frac{dp_x}{dt} \right\rangle$$

ou

$$\left\langle p_x \frac{dx}{dt} \right\rangle = - \left\langle x \frac{dp_x}{dt} \right\rangle.$$

Maintenant puisque, par définition,

$$v_x = dx/dt, \quad p_x = mv_x,$$

et la force  $F_x$  est  $dp_x/dt$ , nous pouvons effectuer la substitution pour obtenir

$$\langle mv_x^2 \rangle = - \langle xF_x \rangle.$$

Le raisonnement suivi pour la composante  $x$  d'une molécule vaut pour les trois composantes et toutes les autres particules d'un gaz. Nous pouvons donc additionner les termes pour les autres composantes et  $N$  particules, et ainsi obtenir

$$\left\langle \sum_N (mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2) \right\rangle = - \left\langle \sum_N (xF_x + yF_y + zF_z) \right\rangle,$$

où  $\sum_N$  signifie qu'on additionne les valeurs pour  $N$  particules. Le membre gauche de l'équation est juste deux fois l'énergie cinétique moyenne de l'ensemble des particules, de sorte que nous avons

$$\langle \text{KE} \rangle = - \frac{1}{2} \left\langle \sum_N (xF_x + yF_y + zF_z) \right\rangle. \quad (2.11)$$

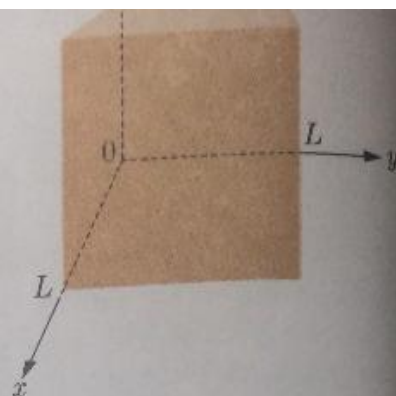
Le membre gauche est l'énergie cinétique moyenne de toutes les particules et le membre droit est dit le viriel. L'équation (2.11) est une expression du **théorème du viriel**.

Maintenant que nous avons le théorème du viriel, il est facile de dériver l'équation pour un gaz parfait. Dans un tel système les seules forces agissant sur les molécules sont dues aux parois du récipient. Pour le contenant cubique illustré à la figure 2.8, nous devons évaluer le produit de la force par la coordonnée pour chacune des six faces. Prenant la quantité  $xF_x$  comme exemple, nous voyons qu'elle disparaît pour toutes les faces, sauf pour celles qui sont perpendiculaires à l'axe des  $x$ , car une paroi parallèle à l'axe des  $x$  ne peut exercer une force nette dans la direction  $x$  si le gaz est au repos. La contribution au viriel de la paroi à  $x=0$  est zéro, tandis que la paroi à  $x=L$  contribue  $LF_x = -L(L^2P)$ , où  $P$  est la pression du gaz. Un argument semblable vaut pour les autres parois, avec le résultat que

$$\langle \text{KE} \rangle = -\frac{1}{2}L(F_x + F_y + F_z) = \frac{L}{2}(L^2P + L^2P + L^2P) = \frac{3}{2}PL^3 = \frac{3}{2}PV.$$

FIG. 2.8

Un contenant de gaz cubique dont les faces sont à  $x = 0, L$ , à  $y = 0, L$  et à  $z = 0, L$ .



Nous obtenons donc

$$PV = \frac{2}{3} \langle KE \rangle = \frac{2}{3} N \left\langle \frac{mc^2}{2} \right\rangle,$$

ce qui est exactement le résultat obtenu auparavant. Nous devons noter que l'hypothèse importante faite au cours de cette dérivation est que les seules forces qui contribuent au viriel sont celles que les molécules exercent sur les parois. Cela semble donc être la condition nécessaire pour qu'un gaz se comporte *exactement* selon la loi de Boyle-Mariotte: les forces entre les molécules doivent être négligeables. Comme les molécules exercent toujours des forces les unes sur les autres lorsqu'elles sont proches, la loi de Boyle-Mariotte n'est suivie exactement qu'à la limite de la pression 0.

### Température, énergie et la constante des gaz

La théorie ne peut fournir une façon d'évaluer la constante  $\frac{1}{2} m \overline{c^2}$ ; il faut l'estimer en comparant la théorie aux résultats de quelques expériences. Pour voir comment cela s'accomplit, revenons à l'équation (2.12) et écrivons que le nombre de molécules  $N$  est le produit du nombre d'Avogadro  $N_0$  par  $n$ , le nombre de moles de gaz dans l'échantillon:

$$N = nN_0,$$

$$PV = n \frac{2}{3} N_0 \frac{m \overline{c^2}}{2}.$$

Mais par expérience on sait que  $PV = nRT$  et, par conséquent,

$$E_c = \frac{3}{2} \frac{PV}{N_0} = \frac{3}{2} nRT$$

$$RT = \frac{2}{3} N_0 \frac{m \overline{c^2}}{2}.$$

Vu que la quantité  $m \overline{c^2}/2$  est l'énergie cinétique moyenne d'une seule molécule,  $N_0(m \overline{c^2}/2)$  est l'énergie cinétique *globale* d'une mole de gaz. Cela donne donc le

résultat remarquablement simple

$$N_0 \frac{\overline{mc^2}}{2} = \frac{3}{2} RT,$$

$$\text{énergie cinétique d'une mole de gaz} = \frac{3}{2} RT. \quad (2.12)$$

On voit donc que la température est un paramètre lié à l'énergie cinétique globale de translation de la particule du gaz. En divisant les deux membres de l'équation (2.12) par le nombre d'Avogadro, nous obtenons

$$\frac{\overline{mc^2}}{2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_0} T = \frac{3}{2} kT, \quad (2.13)$$

où  $k = R/N_0$ , la constante des gaz par molécule, est appelée la **constante de Boltzmann**. Cette équation nous dit que la température est une mesure de l'énergie cinétique *moyenne* d'une seule molécule.

D'après l'équation (2.12), la quantité  $nRT$  et par conséquent  $PV$  doivent pouvoir s'exprimer en unités d'énergie. Nous avons exprimé deux de ces facteurs en litres-atmosphères, unités peu communes et peut-être difficiles à reconnaître comme unités d'énergie. Pour s'assurer que la pression multipliée par le volume représente réellement des unités d'énergie, il suffit d'écrire

$$\begin{aligned} \text{pression} \times \text{volume} &= (\text{force/surface})(\text{surface} \times \text{longueur}) \\ &= \text{force} \times \text{longueur}. \end{aligned}$$

Comme le travail, ou l'énergie, se définit comme le produit d'une force par une distance, on voit que  $PV$  a bien les dimensions d'une énergie. Calculons la valeur de 1 litre-atm d'énergie en unités plus courantes. Comme 1 atm correspond à  $1.013 \times 10^6$  dynes/cm<sup>2</sup>,

$$\begin{aligned} 1 \text{ litre-atm} &= (1.013 \times 10^6 \text{ dynes/cm}^2) \times 10^3 \text{ cm}^3 \\ &= 1.013 \times 10^9 \text{ dyne-cm} \\ &= 1.013 \times 10^9 \text{ ergs.} \end{aligned}$$

En notant que 1 joule =  $10^7$  ergs, on trouve que 1 litre-atm vaut  $1.013 \times 10^2$  joules, ou 24.4 cal. Ces facteurs de conversion peuvent servir à calculer la valeur de  $R$  en unités d'énergie plus familières. La valeur de  $R$  en ergs par mole-degré est

$$0.08205 \frac{\text{litre-atm}}{\text{mole-degré}} \times 1.013 \times 10^9 \frac{\text{ergs}}{\text{litre-atm}} = 8.314 \times 10^7 \frac{\text{ergs}}{\text{mole-degré}}.$$

D'autres valeurs de  $R$  en différentes unités sont indiquées au tableau 2.2.

Nous sommes maintenant en mesure d'évaluer la constante de Boltzmann  $k$  et de calculer la vitesse moyenne des molécules des gaz. Sachant que la valeur de

**Tableau 2.2** La constante des gaz  $R$

|                     |                      |
|---------------------|----------------------|
| 0.08205             | litre-atm/mole-degré |
| 1.987               | cal/mole-degré       |
| 8.314               | joules/mole-degré    |
| $8.314 \times 10^7$ | ergs/mole-degré      |

la constante des gaz  $R$  est  $8.314 \times 10^7$  ergs/mole-degré, nous trouvons donc pour  $k$

$$k = \frac{8.314 \times 10^7}{6.023 \times 10^{23}} = 1.380 \times 10^{-16} \text{ ergs/molécule-degré.}$$

Nous avons choisi d'exprimer la constante de Boltzmann en unités CGS afin de pouvoir mesurer les vitesses moléculaires en cm/s. Calculons  $\sqrt{\bar{c}^2}$  pour une molécule d'azote à la température ambiante. Nous écrivons

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m \bar{c}^2 &= \frac{3}{2} k T, \\ \sqrt{\bar{c}^2} &= \sqrt{3kT/m} \\ &= \left( \frac{3 \times 1.38 \times 10^{-16} \times 298}{4.65 \times 10^{-23}} \right)^{1/2} \\ &= 5.1 \times 10^4 \text{ cm/s.} \end{aligned} \quad (2.14)$$

La quantité  $\sqrt{\bar{c}^2}$  ou vitesse efficace est la racine carrée du carré de la vitesse moyenne d'une molécule,  $c_{\text{eff}}$ , et diffère de la vitesse moyenne  $\bar{c}$ . Cependant, la différence entre les deux est si minime qu'en pratique on peut les considérer comme égales. L'équation (2.14) montre que la vitesse efficace dépend de la masse de la molécule et un calcul semblable donne la vitesse efficace d'une molécule d'hydrogène à 25°C, soit  $19.3 \times 10^4$  cm/s. Le tableau 2.3 donne les valeurs de  $c_{\text{eff}}$  pour quelques autres molécules.

L'équation (2.13) montre que, si deux gaz sont à la même température, leurs molécules possèdent la même énergie cinétique moyenne, de sorte que l'on peut écrire

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m_1 \bar{c}_1^2 &= \frac{1}{2} m_2 \bar{c}_2^2, & \frac{\bar{c}_1^2}{\bar{c}_2^2} &= \frac{m_2}{m_1}, \\ \frac{\bar{c}_1}{\bar{c}_2} &\cong \left( \frac{m_2}{m_1} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

**Tableau 2.3** Vitesses efficaces  $c_{\text{eff}}$  des molécules à 298°K

|                      |                         |           |                         |
|----------------------|-------------------------|-----------|-------------------------|
| Argon                | $4.31 \times 10^4$ cm/s | Hydrogène | $1.93 \times 10^5$ cm/s |
| Anhydride carbonique | $4.11 \times 10^4$      | Oxygène   | $4.84 \times 10^4$      |
| Chlore               | $3.27 \times 10^4$      | Eau       | $6.43 \times 10^4$      |
| Hélium               | $1.37 \times 10^5$      | Xénon     | $2.38 \times 10^4$      |

A la même température, les molécules légères se meuvent en moyenne plus vite que les molécules lourdes et le rapport des vitesses moléculaires moyennes est presque égal à la racine carrée du rapport inverse des masses moléculaires.

En déduisant la loi de Boyle-Mariotte, nous avons montré que la fréquence des collisions sur les parois est proportionnelle à la vitesse moléculaire et, par conséquent, inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse moléculaire. Les molécules légères heurtent donc plus fréquemment les parois du contenant que les molécules lourdes à la même température. D'autre part, le changement de la quantité de mouvement par collision sur la paroi est proportionnel à  $m\bar{c}$  et, en tenant compte de l'équation (2.15), nous voyons que  $m\bar{c}$  augmente proportionnellement à la racine carrée de la masse moléculaire. Ainsi, tandis que les molécules légères heurtent plus fréquemment les parois du récipient, les molécules lourdes subissent un plus grand changement de la quantité de mouvement par collision. Ces deux facteurs se neutralisent et la pression d'un gaz est indépendante de la nature des molécules.

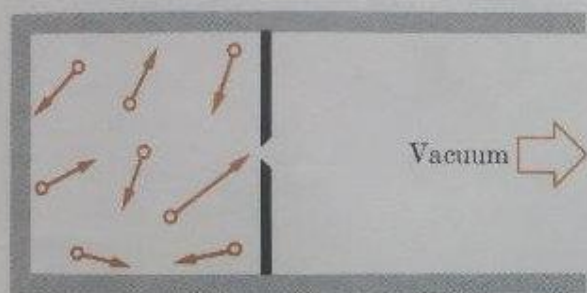


FIG. 2.9

Schéma représentant un appareil d'effusion moléculaire. Le diamètre du trou est plus court que la distance que les molécules parcourent entre les collisions. En conséquence, les molécules passent une par une, non en groupe, par l'orifice.

## Effusion et diffusion

Deux expériences permettent d'observer directement que la masse dépend de la vitesse moléculaire moyenne. Examinons d'abord l'appareil illustré à la figure 2.9. Un gaz est dans un compartiment séparé d'une chambre à vide par une paroi dans laquelle il y a un très petit trou. Si cet orifice est assez petit, le gaz ne « s'écoulera » pas instantanément dans le vide. Au contraire, les molécules ne passeront par le trou que une par une et que si leurs trajectoires les amènent près de la région de la paroi où se trouve l'orifice. La vitesse de passage des molécules par le trou, appelée vitesse d'effusion, est exactement la vitesse à laquelle les molécules heurtent une unité de surface de la paroi multipliée par la surface  $A$  du trou. A partir de l'équation (2.9), nous obtenons

$$\begin{aligned} \text{vitesse d'effusion} &= \text{vitesse des collisions de la paroi par} \\ &\quad \text{cm}^2 \times \text{surface du trou} \\ &= \frac{1}{4} \frac{N}{V} \bar{c} \times A. \end{aligned}$$

Puisque la vitesse moléculaire moyenne,  $\bar{c}$ , est inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse moléculaire, nous devrions avoir

$$\text{vitesse d'effusion} \propto m^{-1/2}.$$

Cela s'observe expérimentalement. En particulier, si l'on permet à un mélange équimoléculaire de  $H_2$  et  $N_2$  de s'écouler par un orifice, nous pouvons présumer que

$$\frac{\text{vitesse d'effusion de } H_2}{\text{vitesse d'effusion de } N_2} = \frac{\bar{c}_{H_2}}{\bar{c}_{N_2}} = \sqrt{\frac{m_{N_2}}{m_{H_2}}} = \sqrt{\frac{28}{2}} = 3.7.$$

Le gaz qui passe par le trou devrait donc être enrichi en  $H_2$ , et celui qui reste dans le compartiment devrait l'être en  $N_2$ . C'est le résultat qu'on peut vérifier expérimentalement.

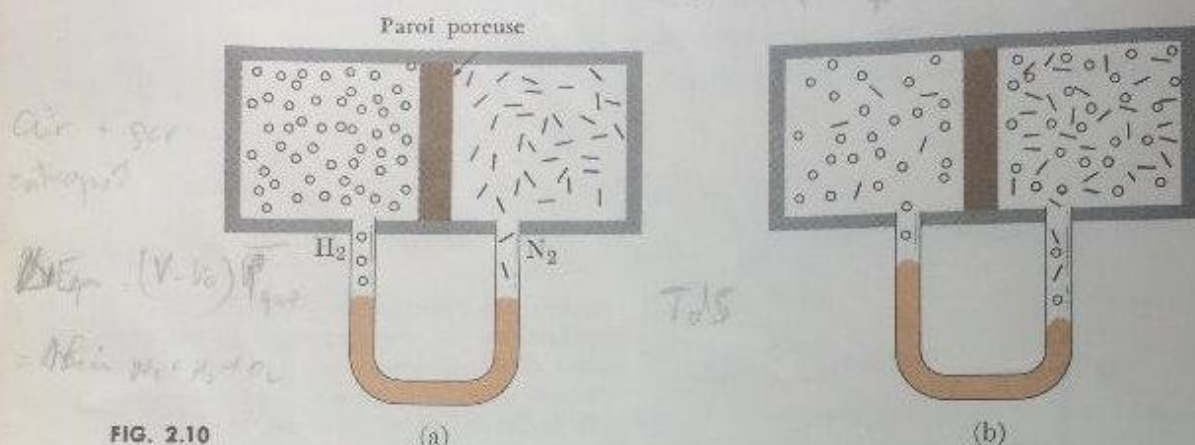


FIG. 2.10

Mélange s'obtenant par diffusion de  $H_2$  et de  $N_2$ . (a) État initial et (b) état peu de temps après.

Le second type d'expérience qui démontre la différence entre les vitesses moléculaires est la *diffusion* des gaz. La figure 2.10 montre le schéma d'un appareil où les gaz hydrogène et azote, initialement à la même pression et à la même température, sont séparés par une paroi poreuse. Celle-ci empêche une diffusion très rapide des gaz, mais permet néanmoins aux molécules de passer d'un compartiment à l'autre. On observe que la vitesse avec laquelle l'hydrogène va du compartiment de gauche à celui de droite est plus grande que la vitesse avec laquelle l'azote traverse la paroi en sens inverse.

Il est plus difficile d'expliquer la diffusion que l'effusion moléculaire, car la diffusion fait intervenir les effets des collisions entre molécules, tandis que l'effusion ne le fait pas. Nous pouvons néanmoins déduire de la façon suivante que la vitesse de diffusion est fonction de la masse moléculaire. Au moment où chaque gaz commence à diffuser à travers la paroi poreuse, il transmet une quantité de mouvement à la paroi. Au début, la pression qu'exercent les gaz de chaque côté de la paroi est la même. Cela signifie que la quantité de mouvement que chaque gaz communique à la paroi doit être la même. Puisque les gaz s'écoulent, la quantité de mouvement communiquée à la paroi par unité de temps par chaque gaz est le produit du flux des molécules  $J$  à travers la paroi par la moyenne de quantité de mouvement,  $m\bar{c}$ ,

que possèdent les molécules. Ainsi

la quantité de mouvement communiquée/s par  $H_2 = J_{H_2} m_{H_2} \bar{c}_{H_2}$ ,

la quantité de mouvement communiquée/s par  $N_2 = J_{N_2} m_{N_2} \bar{c}_{N_2}$ .

Ces quantités de mouvement sont égales, puisque les pressions le sont; donc

$$J_{H_2} m_{H_2} \bar{c}_{H_2} = J_{N_2} m_{N_2} \bar{c}_{N_2},$$

$$\frac{J_{H_2}}{J_{N_2}} = \frac{(m\bar{c})_{N_2}}{(m\bar{c})_{H_2}}.$$

Puisque  $\bar{c} \propto m^{-1/2}$ , nous obtenons

$$\frac{\text{vitesse de diffusion de } H_2}{\text{vitesse de diffusion de } N_2} = \frac{J_{H_2}}{J_{N_2}} = \sqrt{\frac{m_{N_2}}{m_{H_2}}}. \quad (2.16)$$

Ce résultat indique que le rapport des vitesses de diffusion est inversement proportionnel à la racine carrée du rapport des masses, tout comme dans le cas de l'effusion. Nous devons cependant remarquer que le fait que les vitesses d'effusion et de diffusion sont inversement proportionnelles à la masse se présente de deux façons différentes. Dans l'effusion, le flux moléculaire est *directement* proportionnel à la vitesse moléculaire, et donc inversement proportionnel à la racine carrée de la masse moléculaire. Dans la diffusion, le flux moléculaire est *inversement* proportionnel à la quantité de mouvement moléculaire  $m\bar{c}$  et, partant, inversement proportionnel à la racine carrée de la masse moléculaire.

Le fait que la vitesse de diffusion est plus grande pour les gaz légers peut servir de base à un procédé de purification. Si on laisse diffuser un mélange équi-moléculaire d'hydrogène et d'azote à travers une paroi poreuse dans un récipient sous vide, le gaz qui diffuse initialement est enrichi en hydrogène. Le facteur d'enrichissement est le rapport des vitesses de diffusion des deux gaz ou, comme le montre l'équation (2.16), un facteur de 3.7. Si l'on recueille le gaz enrichi pour le faire diffuser une autre fois, il s'enrichit davantage. C'est par un procédé semblable qu'on sépare les isotopes  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$ . Il faut faire diffuser  $\text{UF}_6$  gazeux à travers des milliers de parois poreuses pour obtenir un enrichissement acceptable en  $^{235}\text{UF}_6$ . Le facteur d'enrichissement au passage de chaque paroi est seulement de

$$\left( \frac{238 + 114}{235 + 114} \right)^{1/2} = 1.004,$$

et, en conséquence, pour être efficace, une séparation d'isotopes exige une multitude de diffusions à travers un grand nombre de parois poreuses.

### 2.3 LA DISTRIBUTION DES VITESSES MOLÉCULAIRES

Comme nous l'avons supposé lorsque nous avons déduit cinétiquement la loi de Boyle-Mariotte, toutes les molécules gazeuses ne se déplacent pas à la même vitesse. Pour obtenir une description plus détaillée du comportement des gaz, il serait

désirable de connaître la vitesse de chaque molécule, ce qui est assurément impossible. La seule écriture des  $6 \times 10^{23}$  valeurs des vitesses moléculaires des molécules d'une mole de gaz à un instant donné nécessiterait une pile de papier s'élevant jusqu'à la lune. Il est même encore plus décourageant de constater que ces données ne seraient valables que pour moins de  $10^{-9}$  seconde. Par suite des collisions, la vitesse de chaque molécule gazeuse change des milliards de fois en une seconde. Par conséquent, nous devons abandonner l'idée de vouloir un jour connaître la vitesse de chaque molécule même dans un volume restreint de gaz.

Il y a toutefois une manière pratique d'aborder ce problème. Nous pouvons tirer avantage du très grand nombre de molécules dans un volume gazeux et déterminer statistiquement le nombre de celles qui ont une vitesse donnée. Cette façon d'aborder le problème ressemble à celle qu'on utilise pour le calcul des tables de mortalité en matière d'assurance. Il est impossible de dire *qui* mourra pendant une semaine donnée, mais le nombre de personnes qui mourront pendant la même période est statistiquement prévisible. Dans un gaz, en dépit du « changement » constant des vitesses dû aux collisions, le nombre des molécules possédant n'importe quelle vitesse comprise, par exemple, entre les limites rapprochées  $c$  et  $c + \Delta c$ , est une constante. Il est donc possible de définir la *distribution des vitesses moléculaires*: la fraction  $\Delta N/N$  des molécules ayant des vitesses comprises entre  $c$  et  $c + \Delta c$ .

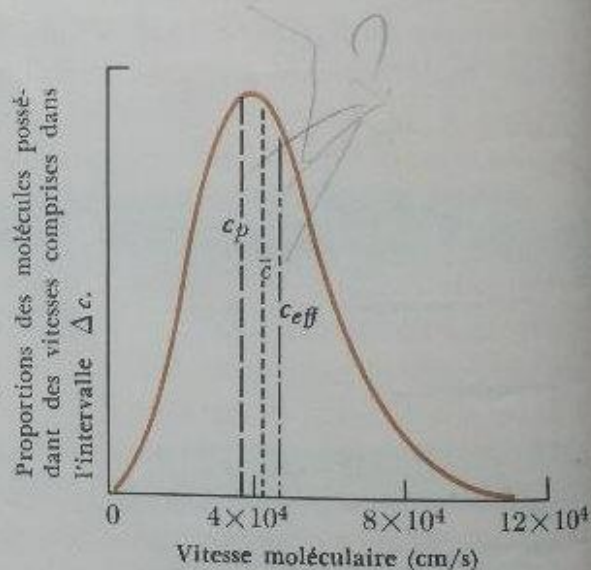


FIG. 2.11

Distribution des vitesses moléculaires pour l'oxygène à 273°K.

La distribution des vitesses moléculaires, tirée de considérations statistiques et confirmée par l'expérience, est représentée graphiquement dans la figure 2.11. Les valeurs en ordonnée sont proportionnelles à la fraction des molécules possédant des vitesses dont la valeur de  $c$  est comprise entre deux abscisses voisines  $c$  et  $c + \Delta c$ . Notons qu'il y a relativement peu de molécules possédant de très hautes ou de très basses vitesses. La valeur de  $c$  pour laquelle  $\Delta N/N$  est un maximum s'appelle la *vitesse probable*,  $c_p$ . La courbe de répartition n'est pas symétrique autour de son maximum et, en conséquence, la *vitesse moyenne*  $\bar{c}$  est légèrement supérieure à  $c_p$ , et la racine carrée de la moyenne des carrés des vitesses ou *vitesse efficace*  $c_{eff} = \sqrt{\bar{c}^2}$  est encore plus élevée. Cependant, le calcul exact montre que

ces vitesses sont liées par  $c_p : \bar{c} : c_{\text{eff}} = 1 : 1.13 : 1.22$ , et peuvent être généralement considérées comme identiques. Il est très souvent utile de connaître la fraction des molécules qui ont des vitesses entre deux valeurs différentes  $c_1$  et  $c_2$ ; ce nombre est égal à la surface sous la courbe de distribution entre  $c_1$  et  $c_2$ . Nous pouvons donc constater à l'examen de la figure 2.11 que la plupart des molécules gazeuses ont des vitesses voisines de la vitesse moyenne  $\bar{c}$ .

La figure 2.12 montre comment la répartition des vitesses change à mesure que la température du gaz s'élève. Toutes les valeurs de  $c_p$ ,  $\bar{c}$  et  $c_{\text{eff}}$  augmentent et la courbe de distribution s'élargit. En d'autres termes, il y a plus de molécules possédant des vitesses plus élevées à haute qu'à basse température. Le fait que la courbe de distribution dépend de la température nous aide à expliquer l'effet de celle-ci sur les vitesses des réactions chimiques. Considérons la possibilité que, pour réagir, une molécule doit avoir une vitesse plus grande que  $c_a$ , comme le montre la figure 2.12. La surface sous la courbe de distribution pour des vitesses supérieures à  $c_a$  est très petite à basse température, et ainsi très peu de molécules possèdent les conditions requises pour réagir. À mesure que la température s'élève, la courbe de distribution s'élargit et la surface sous la courbe correspondant aux vitesses supérieures à  $c_a$  augmente. Ainsi, à température élevée, plus de molécules satisfont aux critères de la réaction et la vitesse de réaction augmente.

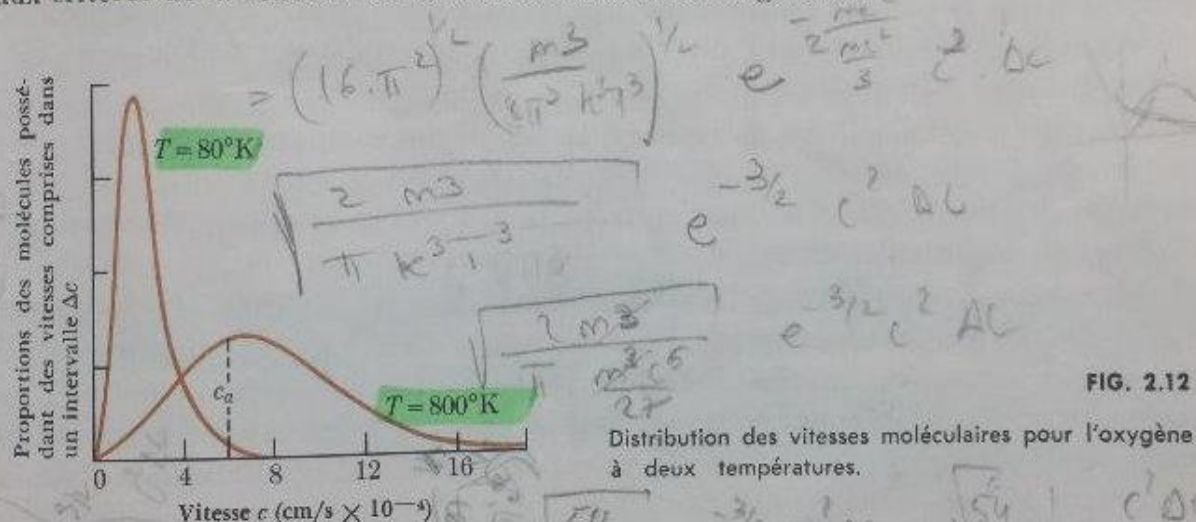


FIG. 2.12

Distribution des vitesses moléculaires pour l'oxygène à deux températures.

### La fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann

En 1860, Clerk Maxwell et Ludwig Boltzmann ont donné une forme mathématique à la fonction de distribution des vitesses. Ils ont exprimé  $\Delta N/N$  comme suit:

$$\frac{\Delta N}{N} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mc^2/2kT} c^2 \Delta c, \quad (2.17)$$

où  $m$  est la masse moléculaire,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température absolue et  $e = 2.71 \dots$  la base des logarithmes naturels. Nous ne dériverons pas cette équation, car c'est un problème mathématique relativement complexe.

Il est cependant utile d'analyser l'expression et voir que la dépendance de  $\Delta N/N$  de  $c$  résulte de deux facteurs. Un de ces facteurs est

$$e^{-(1/2)(mc^2/kT)}$$

et l'autre, en négligeant les constantes, est  $c^2$ .

Le facteur exponentiel est un cas particulier du facteur de Boltzmann,  $e^{-\epsilon/kT}$ , où  $\epsilon = \frac{1}{2}mc^2$ . Une caractéristique générale et très importante de tous les systèmes est que la fraction  $N_\epsilon/N$  des molécules d'énergie  $\epsilon$  est proportionnelle à  $e^{-\epsilon/kT}$ . Ainsi, à n'importe quelle température, les molécules de haute énergie ont tendance à être moins nombreuses que celles de basse énergie.

Même sans faire un grand usage des mathématiques, il est possible de justifier la forme exponentielle du facteur de Boltzmann dans la loi de distribution des vitesses. Nous savons que l'énergie cinétique peut s'exprimer en fonction des carrés de ses composantes de vitesse:

$$\frac{1}{2}mc^2 = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}m\dot{y}^2 + \frac{1}{2}m\dot{z}^2.$$

Si le mouvement des molécules est réellement dû au hasard, la valeur d'une composante de la vitesse est *indépendante* des valeurs des autres. Par conséquent, si nous disons que la fonction de distribution des vitesses dépend de l'énergie  $\frac{1}{2}mc^2$ , la fonction doit être conforme à deux faits:

1. L'énergie cinétique d'une molécule est la somme des composantes de son énergie cinétique.
2. La probabilité d'observer une valeur particulière d'une composante de vitesse est indépendante des valeurs des autres composantes.

La probabilité d'observer deux faits indépendants est égale au produit des probabilités de les observer séparément. En conséquence, la fonction de distribution des vitesses exige que les énergies cinétiques associées aux composantes des vitesses soient additives, mais que les probabilités d'observer leurs valeurs individuelles soient multiplicatives. Nous pouvons voir que le facteur de Boltzmann satisfait à ces exigences, car

$$e^{-mc^2/2kT} = e^{-(m/2kT)(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)} = (e^{-m\dot{x}^2/2kT})(e^{-m\dot{y}^2/2kT})(e^{-m\dot{z}^2/2kT}),$$

où les trois facteurs à droite sont les probabilités d'observer les valeurs individuelles des composantes des vitesses. Le raisonnement dont nous venons de tracer les grandes lignes peut servir de preuve que la fonction exponentielle seule satisfait aux exigences de la loi de distribution.

L'origine du facteur  $c^2$  dans la loi de distribution résulte de ce qu'il y a plus de « façons » pour une molécule d'avoir une grande vitesse qu'une petite. Par exemple, il n'y a qu'une façon pour une molécule d'avoir une vitesse nulle: c'est de ne pas se déplacer le long des axes  $x$ ,  $y$  ou  $z$ . Mais, si une molécule possède une vitesse définie, disons 100 m/s, elle peut se déplacer dans l'une ou l'autre direction suivant l'axe des  $x$  à 100 m/s et non suivant  $y$  ou  $z$ , ou elle peut se déplacer suivant  $y$  à 100 m/s

et non le long de  $x$  ou  $z$ , ou encore elle peut se mouvoir avec une composante de vitesse de 57.7 m/s suivant chacun des axes. Toute combinaison des composantes de vitesse qui satisfait à la relation  $\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2 = c^2 = (100)^2$  est possible. À mesure que s'accroît la vitesse d'une molécule, le nombre des combinaisons possibles de ses composantes de vitesse qui sont conciliables avec sa vitesse augmente proportionnellement à  $c^2$ .

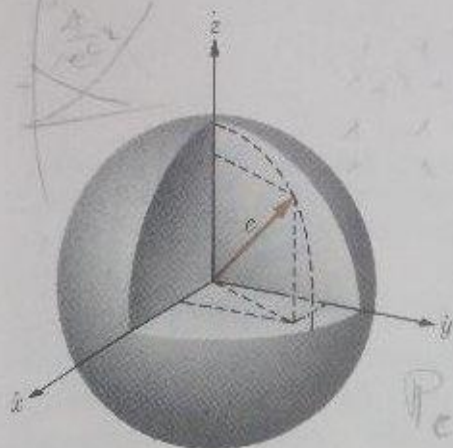


FIG. 2.13

Représentation graphique de  $x^2 + y^2 + z^2 = c^2$ .

Pour mieux comprendre ce raisonnement, il suffit de tracer l'équation  $\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2 = c^2$  sur un système de coordonnées où  $\dot{x}$ ,  $\dot{y}$ ,  $\dot{z}$  sont les axes. La figure 2.13 montre que cette équation engendre une surface sphérique de rayon  $c$ . Cette surface contient toutes les valeurs de  $\dot{x}$ ,  $\dot{y}$  et  $\dot{z}$  qui sont compatibles avec une vitesse  $c$ . Par conséquent, le nombre possible de façons pour une molécule d'avoir une vitesse  $c$  devrait être proportionnel au nombre des points sur la surface ou à la grandeur de celle-ci. Puisque la surface est une sphère, son étendue et le nombre de façons selon lesquelles la vitesse  $c$  peut se produire sont proportionnels à  $c^2$ . Ainsi la distribution de Maxwell-Boltzmann contient en elle-même deux facteurs opposés. Le facteur  $c^2$  favorise la présence des molécules possédant de grandes vitesses et est responsable de ce qu'il y a peu de molécules avec des vitesses proches de zéro. Par contre, le facteur de Boltzmann,  $e^{-mc^2/2kT}$  favorise les vitesses faibles et limite le nombre des molécules capables d'avoir de grandes vitesses.

### Vérification expérimentale de la distribution des vitesses

La figure 2.14 est un diagramme simplifié d'un appareil utilisé pour déterminer la distribution des vitesses. De la vapeur de césium se trouve dans un four pourvu d'une fente horizontale très étroite dans l'un de ses côtés. Les atomes de césium passent par la fente du four dans la chambre environnante, où l'on fait le vide. En l'absence de gravité, seuls les atomes de césium passant par les fentes  $S_1$  et  $S_2$  pour se diriger vers le détecteur suivent des trajectoires horizontales. Cependant, à cause de la gravité, les atomes sont déviés vers le bas dans leur trajectoire vers le détecteur  $D$ . Les atomes qui dévient le plus sont ceux qui se déplacent avec les vitesses les plus faibles. Pour s'en convaincre, il suffit de réaliser que le temps requis par un atome de vitesse  $c$  pour parcourir une distance  $l$  du four au détecteur est

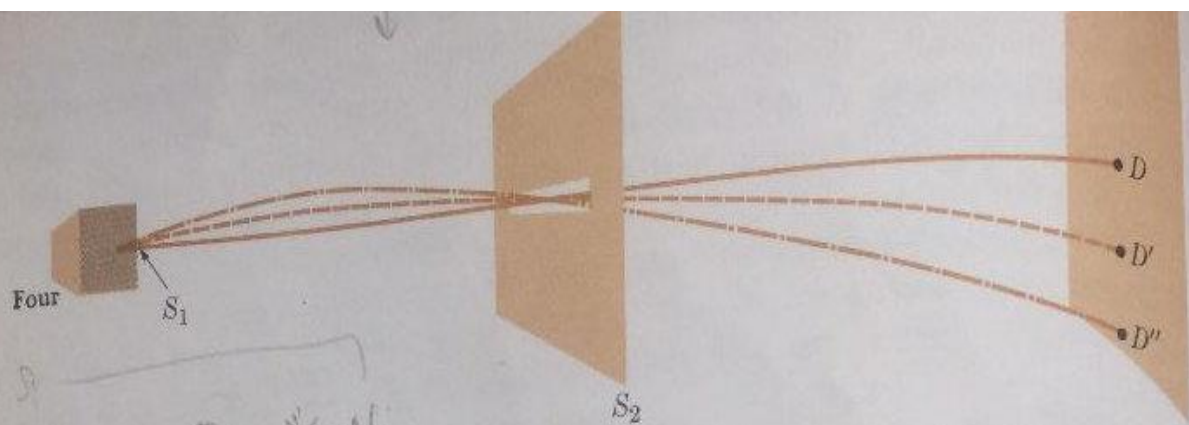


FIG. 2.14

Schéma de l'appareil servant à déterminer la distribution des vitesses moléculaires

$t = l/c$  et que la déviation  $s$  résultant de l'accélération de la pesanteur  $g$  pendant ce temps est  $s = \frac{1}{2}gt^2 = \frac{1}{2}g(l/c)^2$ . Ainsi, en mesurant l'intensité du signal aux différentes positions  $D, D', D'',$  etc., sur le détecteur, on peut déterminer la proportion d'atomes possédant une certaine vitesse. Les résultats obtenus de cette façon sont en excellent accord avec la forme mathématique de la répartition des vitesses trouvée par calcul statistique.

## 2.4 CAPACITÉS CALORIFIQUES

Au chapitre 1, nous avons défini la capacité calorifique molaire d'une substance comme la quantité de chaleur en calories nécessaire pour élever d'un degré Celsius la température d'une mole de la substance. Maintenant, nous allons voir que la théorie cinétique moléculaire mène à une prédiction et une interprétation très satisfaisantes des capacités calorifiques expérimentales de plusieurs gaz.

En premier lieu, nous devons remarquer que la définition de la capacité calorifique est incomplète. On trouve expérimentalement que la valeur mesurée de la capacité calorifique dépend de la façon dont on chauffe un gaz. En particulier, si on chauffe un gaz en maintenant son volume constant, la capacité calorifique mesurée est inférieure à celle que l'on obtient lorsqu'il est chauffé à pression constante. Appelons respectivement  $C_V$  et  $C_P$  les chaleurs spécifiques à volume constant et à pression constante.

Lorsqu'on chauffe un gaz, on lui fournit de l'énergie. Cette énergie additionnelle doit apparaître comme énergie cinétique des molécules, ou comme travail accompli par le gaz contre la pression externe en se dilatant, ou sous les deux formes. Pour qu'un gaz effectue du travail, il doit se dilater, car le travail est toujours le produit d'une force par un déplacement. Si l'on garde constant le volume d'un gaz, il y a ni déplacement, ni travail effectué. Par conséquent, toute énergie fournie à un gaz à volume constant doit apparaître sous la forme d'énergie cinétique des molécules. La théorie cinétique montre que pour un gaz parfait possédant des particules monoatomiques,

$$E = \frac{3}{2}RT.$$

**Tableau 2.4** Rapports des capacités calorifiques,  $C_P/C_V$ , pour quelques gaz

| Gaz | $C_P/C_V$ | Gaz             | $C_P/C_V$ |
|-----|-----------|-----------------|-----------|
| He  | 1.66      | H <sub>2</sub>  | 1.41      |
| Ne  | 1.64      | O <sub>2</sub>  | 1.40      |
| Ar  | 1.67      | N <sub>2</sub>  | 1.40      |
| Kr  | 1.68      | CO              | 1.40      |
| Xe  | 1.66      | NO              | 1.40      |
| Hg  | 1.67      | Cl <sub>2</sub> | 1.36      |

Par conséquent, si nous augmentons l'énergie d'une quantité  $\Delta E$ , cela entraîne un changement de température  $\Delta T$ , d'où

$$\Delta E = \frac{3}{2} R \Delta T.$$

Mais  $\Delta E/\Delta T$  est l'accroissement d'énergie par degré par mole, ou la capacité calorifique à volume constant:

$$C_V = \frac{\Delta E}{\Delta T}, \quad C_V = \frac{3}{2} R.$$

Ainsi  $C_V$  pour un gaz monoatomique parfait est  $\frac{3}{2}R$ , ou environ 3 cal/mole-degré.

Lorsqu'on élève la température à pression constante, les énergies cinétiques des molécules augmentent et le gaz accomplit du travail en vertu de l'augmentation de son volume. Sachant que le produit  $PV$  s'exprime en unités de travail, la quantité de travail réalisé par l'expansion du gaz peut facilement être calculée. Elle vaut simplement  $\Delta(PV)$ , le changement du produit pression-volume. Mais à pression constante, nous pouvons écrire

$$\Delta(PV) = P \Delta V = P(V_2 - V_1) = PV_2 - PV_1.$$

Pour une mole de gaz,  $PV = RT$  et

$$PV_2 - PV_1 = RT_2 - RT_1 = R \Delta T.$$

Ainsi, le « surplus » de capacité calorifique dû à la dilatation du gaz est  $\Delta(PV)/\Delta T = R$ , et ainsi

$$C_P = C_V + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R,$$

$$C_P/C_V = \frac{5}{3} = 1.67.$$

Le rapport des capacités calorifiques  $C_P/C_V$  peut se mesurer expérimentalement et le tableau 2.4 montre que les valeurs trouvées pour les gaz monoatomiques s'accordent bien avec les prédictions de la théorie cinétique. Cependant, il est évident que les rapports des capacités calorifiques pour les gaz diatomiques sont nécessairement moindres que 1.67 et nous devons maintenant rechercher les raisons de ces déviations.

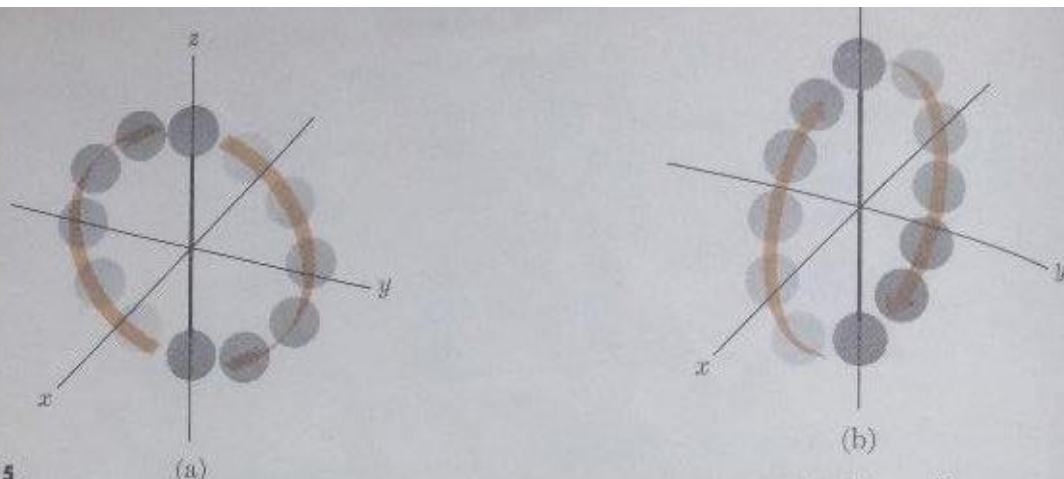


FIG. 2.15

Mouvement rotatoire d'une molécule diatomique. (a) Rotation autour de l'axe des  $x$ . (b) Rotation autour de l'axe des  $y$ .

Premièrement, nous notons que  $C_V$ , la capacité calorifique due au mouvement de translation des molécules, vaut  $\frac{3}{2}R$  et que trois composantes indépendantes de la vitesse sont associées au mouvement de translation. En conséquence, nous pouvons conclure que la contribution de chacun des trois mouvements indépendants de translation à la capacité calorifique est  $\frac{1}{2}R$ . D'après cela, nous pouvons nous attendre à ce que tout autre type de mouvement que les molécules gazeuses pourraient effectuer apporterait des contributions additionnelles à la capacité calorifique de  $\frac{1}{2}R$ .

La figure 2.15 montre qu'en plus des trois mouvements de translation, une molécule diatomique peut tourner autour de son centre de masse dans deux directions mutuellement perpendiculaires et indépendantes. En désignant par  $\frac{1}{2}R$  la contribution de chacun de ces mouvements à la capacité calorifique nous obtenons

$$C_V = \frac{3}{2}R + \frac{1}{2}R + \frac{1}{2}R = \frac{5}{2}R,$$

$$C_P = C_V + R = \frac{7}{2}R,$$

$$C_P/C_V = \frac{7}{5} = 1.40.$$

Ainsi, ce raisonnement intuitif rend compte dans une large mesure des rapports des capacités calorifiques observées dans le cas des gaz diatomiques.

Si notre analyse s'arrêtait là, nous commettrions l'erreur de passer sous silence le fait que les atomes d'une molécule diatomique ne restent pas rigoureusement à une distance constante l'un de l'autre, mais vibrent de part et d'autre de la longueur moyenne et bien définie de leur liaison. Ce mouvement vibratoire est indépendant des rotations et des translations et devrait apparemment contribuer à la capacité calorifique globale de la molécule. L'application à ce problème de la mécanique quantique au lieu des lois du mouvement de Newton montre que ce mouvement vibratoire ne contribue pas de façon appréciable à la capacité calorifique dans la plupart des cas de molécules diatomiques. Cette analyse dépasse le cadre de cet ouvrage, mais son résultat indique que le mouvement vibratoire peut apporter à la capacité calorifique une contribution pouvant avoir n'importe quelle valeur entre 0 et  $R$  et cette dernière valeur n'est approchée qu'à haute température dans le cas de la plupart des molécules.

L'équation des gaz parfaits,  $PV = nRT$ , est très simple, mais applicable dans certaines conditions seulement. C'est une représentation précise du comportement des gaz uniquement lorsqu'ils se trouvent à des pressions de l'ordre d'une atmosphère et à des températures bien plus élevées que celle de leur point de condensation. En d'autres termes, l'équation des gaz parfaits est une approximation d'équations d'état plus précises qu'il faut utiliser lorsque les gaz sont soumis à de fortes pressions et à de basses températures. Ces équations plus précises sont naturellement plus complexes du point de vue mathématique et, par conséquent, plus difficiles à utiliser. Néanmoins, leur étude se poursuit activement, car la forme de ces équations d'état plus précises peut nous renseigner sur les forces intermoléculaires.

La quantité  $z = PV/nRT$  est appelée facteur de compressibilité d'un gaz. Si les gaz étaient parfaits,  $z$  serait égal à l'unité dans n'importe quelles conditions. Des données expérimentales, dont quelques-unes apparaissent dans la figure 2.16, montrent clairement que  $z$  peut dévier considérablement de sa valeur idéale, qui n'est approchable qu'à basse pression. En outre, des déviations au comportement idéal peuvent rendre la valeur de  $z$  supérieure ou inférieure à l'unité, suivant la température et la pression.

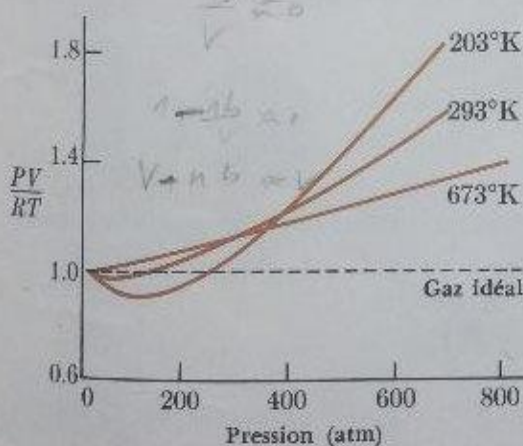


FIG. 2.16  
Facteur de compressibilité pour l'azote en fonction de la pression.

Une équation d'état empirique, imaginée intuitivement par Van der Waals en 1873, reproduit d'assez près le comportement observé. Pour  $n$  moles de gaz, l'équation de Van der Waals est

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT,$$

où  $a$  et  $b$  sont des constantes positives, caractéristiques d'un gaz particulier. Alors qu'elle n'est qu'une parmi plusieurs expressions employées pour représenter le comportement des gaz dans des limites considérables de pressions et de températures, cette équation est peut-être la plus simple à utiliser et à interpréter. A de faibles densités gazeuses  $V$  tend à devenir beaucoup plus grand que  $nb$  et  $n^2 a/V^2$  tend

vers zéro. Dans de telles conditions, il est loisible d'écrire

$$P + \frac{n^2 a}{V^2} \cong P,$$

$$V - nb \cong V,$$

et ainsi l'équation de Van der Waals pour une mole de gaz se réduit à  $PV = RT$  à basse pression.

Pour analyser davantage l'équation de Van der Waals, donnons-lui la forme

$$z = \frac{PV}{RT} = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RT} \frac{1}{V}.$$

Maintenant, nous pouvons voir qu'à mesure que le volume diminue, les termes du membre de droite de l'équation deviennent plus importants. Cependant, si la température est élevée, le second terme tend à être petit et nous avons

$$z = \frac{PV}{RT} \cong \frac{V}{V-b} > 1.$$

Cela reproduit les déviations « positives » au comportement idéal observé aux températures et pressions élevées. D'un autre côté, à basse température et à pression modérée, l'approximation

$$\frac{V}{V-b} \cong 1$$

est valable et le terme proportionnel à  $a$  devient important; nous avons donc

$$z = \frac{PV}{RT} \cong 1 - \frac{a}{RT} \frac{1}{V} < 1$$

Ainsi le facteur de compressibilité est moindre que l'unité, comme on l'observe pour plusieurs gaz à pression moyenne et à basse température.

## Forces intermoléculaires

Nous devons maintenant expliquer l'origine et la signification des constantes  $a$  et  $b$  de Van der Waals. La constante  $b$  a les dimensions d'un volume par mole et, d'après le tableau 2.5, a une valeur d'environ  $30 \text{ cm}^3/\text{mole}$  pour plusieurs gaz. Ainsi,  $30 \text{ cm}^3$  est le volume approximatif qu'une mole de gaz occupe lorsqu'elle se condense en un liquide. Il semble donc que  $b$  est relié d'une certaine manière au volume des molécules elles-mêmes, et la comparaison de l'équation simplifiée de Van der Waals  $P(V-b) = RT$  avec  $PV = RT$  va dans ce sens. En déduisant l'équation d'état des gaz parfaits nous avons supposé que les molécules étaient des points de masse ayant à leur disposition tout le volume du récipient qui les contenait. Si les molécules

**Tableau 2.5** Constantes de Van der Waals

| Gaz              | $a(\text{litre}^2\text{-atm/mole}^2)$ | $b(\text{litre/mole})$ |
|------------------|---------------------------------------|------------------------|
| H <sub>2</sub>   | 0.2444                                | 0.02661                |
| He               | 0.03412                               | 0.02370                |
| N <sub>2</sub>   | 1.390                                 | 0.03913                |
| O <sub>2</sub>   | 1.360                                 | 0.03183                |
| CO               | 1.485                                 | 0.03985                |
| NO               | 1.340                                 | 0.02789                |
| CO <sub>2</sub>  | 3.592                                 | 0.04267                |
| H <sub>2</sub> O | 5.464                                 | 0.03049                |

ne sont pas des points, mais ont des dimensions finies, chacune doit soustraire un certain volume du récipient à toutes les autres. Si nous appelons ce volume « soustrait »  $b$ , on peut alors dire que le « vrai » volume disponible pour le mouvement des molécules est  $V-b$  et qu'en conséquence l'équation  $PV=RT$  devrait s'écrire  $P(V-b)=RT$ . Ainsi les dimensions moléculaires finies ont pour effet de donner, pour un volume particulier, une pression observée supérieure à celle que laisse présager la loi des gaz parfaits.



**FIG. 2.17**

Volume soustrait en raison des dimensions moléculaires finies.

Supposons que les molécules soient des sphères impénétrables de diamètre  $\rho$  et demandons-nous comment ce diamètre est relié au facteur  $b$  de Van der Waals. La figure 2.17 montre que la présence d'une molécule soustrait un volume de  $\frac{4}{3}\pi\rho^3$  à partir du centre de toute autre molécule. Pour un ensemble de molécules, nous pouvons considérer que la moitié de ces molécules a soustrait un certain volume à l'autre moitié de sorte que tout le volume soustrait est

$$\frac{N}{2} \left( \frac{4}{3}\pi\rho^3 \right) = \frac{2}{3}\pi\rho^3 N = nb.$$

Ainsi, en déterminant expérimentalement le facteur  $b$  de Van der Waals, nous pouvons évaluer les dimensions d'une molécule.

Pour interpréter le facteur  $a/V^2$  dans l'équation d'état de Van der Waals, nous notons une fois encore que la pression d'un gaz provient d'un transport de la quantité de mouvement aux parois du récipient. S'il y a des forces d'attraction intermoléculaire, ce transport de la quantité de mouvement est quelque peu entravé par l'interaction des molécules à proximité des parois avec les molécules situées

« derrière » elles. En réalité, les forces attractives font que les molécules proches des parois transfèrent une partie de leur quantité de mouvement à d'autres molécules du gaz plutôt qu'aux parois. On peut s'attendre à ce que la grandeur de cet effet de « pression négative » soit conjointement proportionnelle aux densités de chacune des paires de molécules agissant l'une sur l'autre, ou à  $(N/V)^2$ . Pour une mole de gaz, cela peut s'écrire  $a/V^2$ , où  $a$  est une constante de proportionnalité plus grande que zéro qui représente l'importance des forces d'attraction intermoléculaires.

En raison des seules forces d'attraction intermoléculaire, la pression réelle d'un gaz réel est inférieure à celle que prévoit la loi des gaz parfaits. Par conséquent, on devrait ajouter le terme  $a/V^2$  à la pression réelle  $P$  pour obtenir  $[P + (a/V^2)]$ , une quantité qui, multipliée par le volume, donne le produit pression-volume idéal  $(PV)_{\text{idéal}} = RT$ . Ce raisonnement rend compte de la façon par laquelle le terme  $a/V^2$  apparaît dans l'équation de Van der Waals.

Nous devrions aussi noter que, s'il y a des forces d'attraction entre molécules, deux molécules peuvent se lier l'une à l'autre pour former une paire de molécules associées, ou dimère. La « liaison » entre de telles molécules est très faible, de sorte que, dans les conditions usuelles, seulement une petite fraction des molécules gazeuses sont sous la forme de dimères. Pour chaque dimère formé, la somme globale des particules libres décroît d'une unité. D'après la théorie cinétique, la pression du gaz est proportionnelle au nombre de particules libres indépendamment de leur masse. Ainsi, si un nombre appréciable de molécules forment des dimères, le nombre réel de particules libres est inférieur au nombre stœchiométrique des molécules et la pression observée est moindre que la valeur « idéale »  $RT/V$ . C'est à la même conclusion que nous sommes arrivés précédemment par un autre raisonnement.

Une légère transposition de l'équation de Van der Waals illustre la façon dont les différents types de déviation du comportement idéal dépendent de la température. Pour une mole, nous écrivons

$$\frac{PV}{RT} = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{VRT}$$

Posons  $V/(V-b) \cong 1 + b/V$ ; nous obtenons

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{V} \quad (2.18)$$

Cela montre clairement qu'en première approximation les déviations du comportement idéal sont proportionnelles à  $1/V$  et que la grandeur et le signe des déviations dépendent des dimensions des molécules, de l'importance des forces d'attraction entre elles et de la température. A température élevée, la quantité  $PV/RT$  aura tendance à être supérieure à l'unité, tandis que ce sera le contraire à basse température.

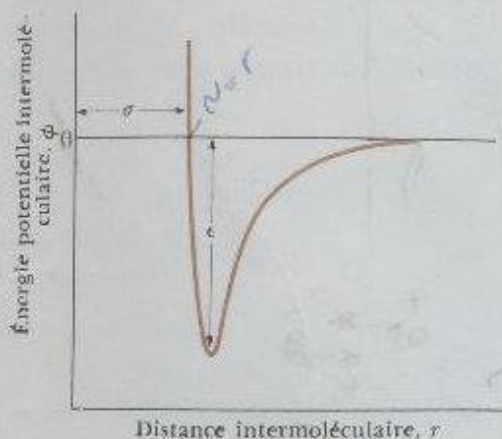
**Question.** A la température dite de Boyle-Mariotte, les effets des forces intermoléculaires répulsives et attractives se compensent et les gaz se comportent comme s'ils étaient des gaz parfaits. Au moyen de l'équation (2.18) exprimez la température en fonction des constantes  $a$  et  $b$  de Van der Waals. Quelles sont les températures de Boyle-Mariotte de He et  $N_2$ ?

L'équation (2.18) ne représente convenablement le comportement des gaz qu'entre des limites de densités plutôt limitées. Une simple extension de cette équation applicable à des données expérimentales dans des limites beaucoup plus étendues de densités donne le viriel d'état:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \dots$$

*contributions 1<sup>er</sup>, 2<sup>nd</sup>, 3<sup>rd</sup>, 4<sup>th</sup>...*

Les quantités  $B(T)$ ,  $C(T)$ , etc., sont les deuxième troisième, etc., coefficients du viriel et ne dépendent que de la température et des propriétés des molécules du gaz. Le deuxième coefficient  $B(T)$  représente les contributions que les interactions entre les paires de molécules apportent à l'équation d'état, tandis que le troisième coefficient  $C(T)$  représente les effets dus à l'interaction simultanée de trois molécules. Dans le modèle simple de Van der Waals où les molécules sont représentées comme des sphères rigides qui s'attirent faiblement, le deuxième coefficient du viriel est  $(b - a/RT)$ .



$$\phi = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

FIG. 2.18

Représentation graphique de la fonction d'énergie potentielle intermoléculaire de Lennard-Jones.

La représentation selon Van der Waals des interactions moléculaires est très sommaire, car nous ne pouvons sérieusement nous attendre à ce que les molécules soient des sphères impénétrables, de diamètre bien défini. Heureusement, les déterminations expérimentales des coefficients du viriel ont permis une description plus détaillée et plus satisfaisante des forces intermoléculaires. Toutes les molécules s'attirent réciproquement lorsqu'elles sont séparées par des distances de l'ordre de quelques angströms et l'importance de ces forces attractives diminue à mesure qu'augmente la distance intermoléculaire. Lorsque les molécules deviennent très proches l'une de l'autre, elles se repoussent et la grandeur de cette force de répulsion augmente très rapidement à mesure que diminue la distance intermoléculaire. On représente souvent ces phénomènes en traçant l'énergie potentielle mutuelle d'une paire de molécules en fonction de la distance entre leurs centres de gravité.

La figure 2.18 montre la forme générale de l'énergie potentielle servant à décrire l'interaction entre deux molécules sphériques non chargées. La force entre deux molécules à n'importe quelle distance l'une de l'autre est égale à la pente négative de la courbe d'énergie potentielle en ce point. Nous voyons que, si le zéro d'énergie potentielle est pris comme celui de deux molécules à une distance infinie l'une de

$$F = -\frac{d\phi}{dr} = -\frac{d}{dr} \left[ 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \right]$$

l'autre, l'énergie potentielle devient négative à mesure que les molécules se rapprochent. Après avoir atteint une valeur minimale, l'énergie potentielle monte d'une façon abrupte à mesure que les molécules s'approchent de plus en plus et la force entre elles devient répulsive.

Une représentation algébrique de la courbe d'énergie potentielle intermoléculaire

$$\phi = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

est appelée fonction du potentiel de Lennard-Jones. Dans cette expression,  $r$  est la distance entre les centres des molécules et le paramètre  $\epsilon$  est égal à la valeur minimale de l'énergie potentielle, ou à la « profondeur » du « puits » d'énergie potentielle, comme le montre la figure 2.18. Le paramètre de distance  $\sigma$  est égal à la distance minimale d'approche de deux molécules entrant en collision sans énergie cinétique initiale. En un sens, elle représente le diamètre des molécules. En fait, le vrai diamètre d'une molécule a une valeur mal définie, parce que deux molécules peuvent s'approcher l'une de l'autre à une distance où leur énergie cinétique initiale de mouvement relatif est entièrement convertie en énergie potentielle. Si leur énergie cinétique initiale est grande, la distance de l'approche maximale peut alors être un peu plus petite que  $\sigma$ .

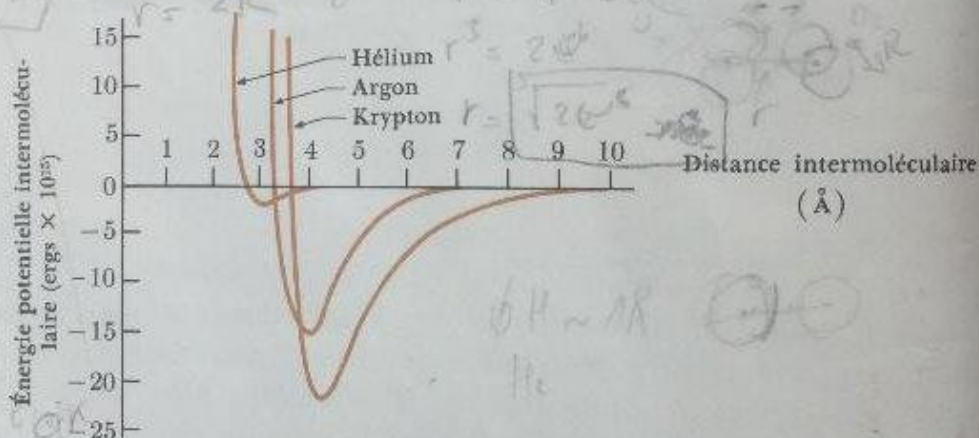


FIG. 2.19

Fonction d'énergie potentielle de Lennard-Jones pour He, Ar et Kr.

Les valeurs des paramètres  $\epsilon$  et  $\sigma$  dépendent de la nature des molécules qui agissent l'une sur l'autre. En général, les deux paramètres augmentent à mesure qu'augmentent les numéros atomiques des atomes agissant l'un sur l'autre. La figure 2.19 montre les courbes d'énergie potentielle pour trois des gaz inertes. Il est à noter que  $\epsilon$  est du même ordre de grandeur ou un peu plus petit que  $kT$  à la température ambiante. Ceci veut dire que l'énergie cinétique moyenne des molécules d'un gaz est supérieure à la plus grande valeur possible de l'énergie potentielle d'attraction d'une paire de molécules. Parce que les molécules sont généralement éloignées les unes des autres aux pressions ordinaires, l'énergie potentielle d'interaction est beaucoup plus petite que l'énergie cinétique moyenne et, en conséquence, c'est cette dernière qui est en grande partie responsable du comportement

## 2.6 PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT

La détermination de l'équation d'état d'un gaz réel peut conduire à une description de l'énergie potentielle de l'interaction moléculaire. Dans ce paragraphe, nous verrons que la viscosité des gaz, leur capacité de conduire la chaleur et la vitesse avec laquelle ils diffusent l'un dans l'autre, peuvent toutes être reliées à la fréquence des collisions moléculaires et ainsi, aux forces intermoléculaires. L'étude de ces phénomènes peut donc fournir des renseignements additionnels sur la nature de l'énergie potentielle intermoléculaire.

La conductibilité thermique d'un gaz est la vitesse à laquelle il transporte de l'énergie d'une surface à une certaine température vers une autre à température plus basse. La vitesse totale de transport d'énergie dépend de l'étendue des surfaces, de leur différence de température  $\Delta T$  et de la distance  $\Delta d$  entre elles, de sorte que la conductibilité thermique spécifique  $\kappa$  est définie par

$$\text{la vitesse de transport d'énergie par unité de surface} = -\kappa \frac{\Delta T}{\Delta d} \quad (\text{ergs/cm}^2\text{-s}). \quad (2.19)$$

Définie de cette façon, la constante  $\kappa$  dépend uniquement des propriétés du gaz.

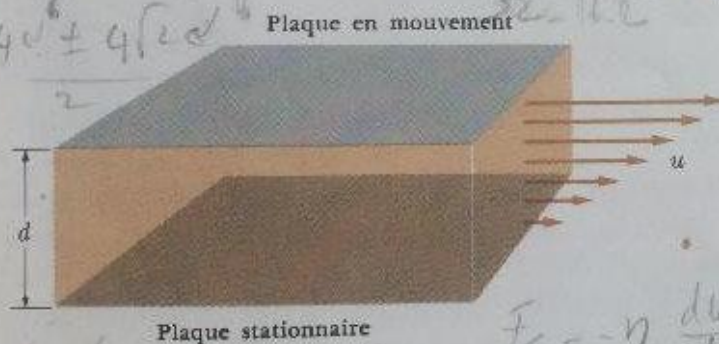


FIG. 2.20  
Gaz entre une plaque en mouvement et une autre stationnaire.

La viscosité d'un fluide représente une friction interne qui produit à travers le fluide les effets d'un mouvement qui doivent se transmettre dans une direction perpendiculaire à celle du mouvement. Considérons la figure 2.20 schématisant un gaz emprisonné entre deux plaques dont l'une est stationnaire, et l'autre en mouvement. Le mouvement de la plaque supérieure produit un déplacement de toute la couche adjacente du gaz avec une vitesse  $u$ . Les couches du gaz de plus en plus éloignées de la plaque en mouvement, se déplacent aussi, mais avec des vitesses qui diminuent régulièrement. Comme ce mouvement se transmet à travers le gaz, la plaque stationnaire ressent une force dans la direction du mouvement de la plaque supérieure. Des expériences montrent que cette force par unité de surface de la plaque est représentée par

$$\text{force par unité de surface} = -\eta \frac{\Delta u}{\Delta d} \quad (\text{dynes/cm}^2), \quad (2.20)$$

où  $\Delta u / \Delta d$  est la valeur du changement de la vitesse  $u$  à une distance  $\Delta d$  de la plaque

en mouvement, et  $\eta$  une constante de proportionnalité appelée *coefficient de viscosité*, dont la valeur ne dépend que de la nature du gaz.

La théorie cinétique des gaz explique le phénomène de la viscosité. Des molécules du gaz acquièrent à la plaque supérieure une quantité de mouvement additionnelle dans la direction du mouvement de la plaque. Lorsque le déplacement de ces molécules, qui se fait au hasard, les écarte de la plaque en mouvement, elles entrent en collision avec d'autres molécules auxquelles elles transmettent une partie de cette quantité de mouvement additionnel dans la direction donnée. Ce processus se déroule sans arrêt et, de ce fait, la quantité de mouvement de la plaque supérieure se transmet à la plaque inférieure. Ainsi la viscosité est un phénomène de transport de quantité de mouvement.

Nous avons déjà signalé que, lorsqu'on met en communication deux gaz différents à la même pression, les gaz se déplacent l'un dans l'autre et se mélangent par diffusion. La vitesse avec laquelle un gaz traverse une surface imaginaire pour passer dans le volume occupé par l'autre gaz dépend de l'étendue de la surface, du changement de concentration par unité de longueur et de la nature des gaz. Ainsi,

$$\text{la vitesse de diffusion par unité de surface} = -D \frac{\Delta n}{\Delta d} \quad (\text{molécules/s-cm}^2) \quad (2.21)$$

où  $\Delta n/\Delta d$  est le changement de concentration par unité de longueur et  $D$ , une constante de proportionnalité, appelée *coefficient de diffusion*, qui dépend de la nature des gaz.

Tout comme la conductibilité thermique constitue un transport d'énergie et la viscosité un transport de quantité de mouvement, la diffusion constitue un transport de matière. Nous devrions pouvoir utiliser la théorie cinétique des gaz pour exprimer les coefficients de transport  $\kappa$ ,  $\eta$  et  $D$  en fonction de quantités plus fondamentales du mouvement moléculaire. Il est clair que les collisions entre les molécules doivent être importantes lorsqu'il s'agit de déterminer les valeurs des coefficients de transport. Nous savons que, par exemple, même si la vitesse moyenne d'une molécule est approximativement la vitesse du son, une substance malodorante met beaucoup de temps à diffuser dans une pièce. Le transport peu rapide de la substance doit être une conséquence des collisions intermoléculaires.

### Le libre parcours moyen

Essayons de voir comment les collisions affectent le mouvement des molécules. Dans la figure 2.21, on a choisi une molécule de gaz et on a tracé sa trajectoire. Chaque segment de sa trajectoire entre les collisions est appelé *libre parcours*. Il est clair que, puisque ces libres parcours sont de longueurs finies, le déplacement moyen de la longueur de ces libres parcours, ou le *libre parcours moyen*.

Pour le faire, nous pouvons consulter la figure 2.22, où le mouvement d'une molécule du type « sphère rigide » est représenté par rapport aux autres molécules.

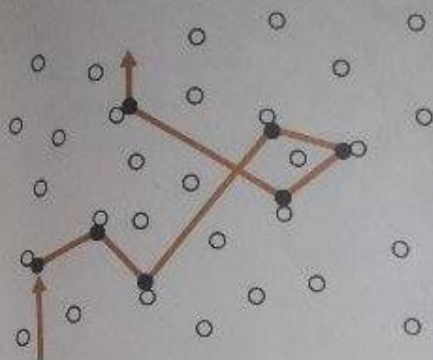


FIG. 2.21

Libres parcours moléculaires.

La molécule qui nous intéresse se déplace à travers le gaz et entre en collision avec n'importe quelle autre molécule dont la distance de centre à centre est moindre que  $\rho$ , le diamètre moléculaire. Ainsi, la molécule en question parcourt par unité de temps un cylindre à collisions dont la surface de la section est  $\pi\rho^2$  et dont la hauteur moyenne est  $\bar{c}$ , la vitesse moyenne de la molécule. Une collision aura lieu avec toute molécule dont le centre se trouve dans ce cylindre. Ainsi, si  $n$  est le

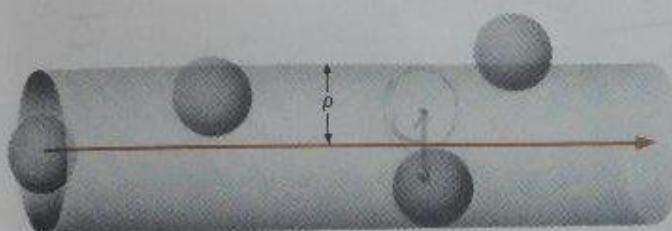


FIG. 2.22

Cylindre à collisions parcouru par une molécule. Les molécules dont les centres sont à l'intérieur du cylindre entraient en collision.

nombre moyen de molécules par  $\text{cm}^3$ , le nombre moyen de collisions par seconde que subit la molécule en question est

$$\begin{aligned} \text{collisions/s} &= \text{volume du cylindre à collisions} \times \text{molécules/unités de volume} \\ &= \pi\rho^2\bar{c}n. \end{aligned}$$

Le libre parcours moyen  $\lambda$  est la distance moyenne parcourue par la molécule par unité de temps divisée par le nombre moyen de collisions par unité de temps

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{\pi\rho^2\bar{c}n} = \frac{1}{\pi\rho^2n}. \quad (2.22)$$

Pour évaluer numériquement  $\rho$ , le diamètre moléculaire, on peut utiliser le paramètre de potentiel  $\sigma$  de Lennard-Jones, qui d'après des expériences est à peu près équivalent à  $3 \times 10^{-8}$  cm pour de nombreuses molécules. Nous trouvons qu'à une pression de 1 atm ( $n = 3 \times 10^{19}$  molécules/ $\text{cm}^3$ ) le libre parcours moyen est

$$\lambda = \frac{1}{\pi(3 \times 10^{-8})^2 \times 3 \times 10^{19}} \cong 10^{-5} \text{ cm.}$$

C'est la raison pour laquelle les gaz diffusent lentement et sont de faibles conducteurs de la chaleur. Toute molécule d'un gaz à la pression atmosphérique ne peut donc se déplacer que de  $10^{-5}$  cm avant de voir sa trajectoire interrompue et peut-être même inversée.

Voyons maintenant comment le coefficient de diffusion est lié au libre parcours moyen. Tel qu'il est défini par l'équation (2.21), le coefficient de diffusion a les dimensions de  $\text{cm}^2/\text{s}$ , puisque les dimensions de  $\Delta n/\Delta d$  sont des molécules/ $\text{cm}^4$ . Or, si nous imaginons que  $D$  doive augmenter avec le libre parcours moyen et la vitesse moléculaire, les dimensions de  $D$  nous montrent alors que

$$D \left( \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right) \propto \lambda \bar{c} \left( \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)$$

La constante de diffusion est donc proportionnelle à la vitesse moléculaire moyenne  $\bar{c}$  et au libre parcours moyen  $\lambda$ .

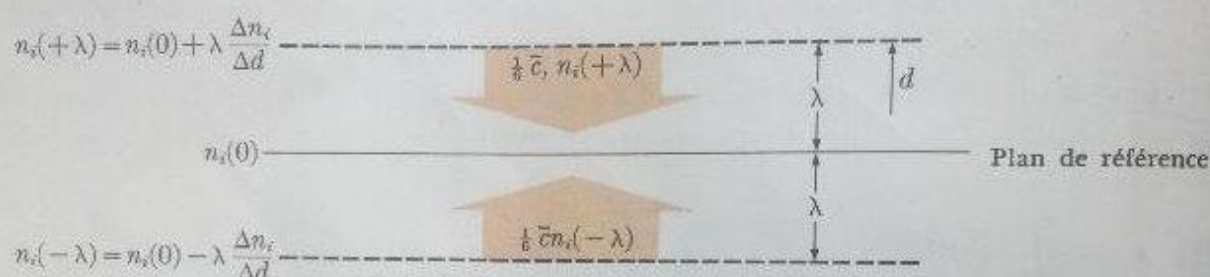


FIG. 2.23

Le transport des molécules à travers le plan de référence. Les quantités  $n_i(+\lambda)$  et  $n_i(-\lambda)$  sont les concentrations des molécules respectivement à une distance de  $\lambda$  au-dessus et au-dessous du plan de référence.

Il est facile de déterminer la constante de proportionnalité entre  $D$  et  $\lambda \bar{c}$ . Nous imaginons une situation dans laquelle un gaz est à une pression uniforme, mais contient un isotope radioactif dont la concentration  $n_i$  est fonction de la distance  $d$ , comme le montre la figure 2.23. La vitesse à laquelle cet isotope diffuse est la différence entre les vitesses auxquelles ses molécules traversent le plan médian de référence, à partir d'en haut et à partir d'en bas. S'il y a  $n_i$  molécules de l'isotope par unité de volume, un tiers ont des vitesses le long de la coordonnée  $d$ . La moitié de celles-ci ont des vitesses dans la direction  $+d$ , et l'autre moitié dans la direction  $-d$ . La vitesse à laquelle les molécules traversent une unité de surface est exactement  $n/6$  fois leur vitesse  $\bar{c}$ , ou  $n\bar{c}/6$ . Cependant, les molécules qui traversent le plan de référence à partir d'en haut ont, en moyenne, ressenti leur dernière collision à une distance  $\lambda$ , c'est-à-dire à un libre parcours moyen, au-dessus du plan. A ce point la concentration des molécules de l'isotope est

$$n_i(0) + \lambda \frac{\Delta n_i}{\Delta d},$$

où  $n_i(0)$  est la concentration des molécules dans le plan de référence. Le nombre des molécules/ $\text{cm}^2$ -s traversant le plan de référence à partir d'en haut est alors

$$\frac{1}{6} \bar{c} \left[ n_i(0) + \lambda \frac{\Delta n_i}{\Delta d} \right].$$

Un argument similaire s'applique aux molécules qui traversent le plan de référence à partir d'en bas, sauf qu'à une distance  $\lambda$  en bas du plan de référence, la concentration des molécules est

$$n_i(0) - \lambda \frac{\Delta n_i}{\Delta d}$$

Le flux ascendant est donc

$$\frac{1}{6} \bar{c} \left[ n_i(0) - \lambda \frac{\Delta n_i}{\Delta d} \right]$$

Prenons maintenant la différence entre les flux ascendant et descendant

$$\begin{aligned} \text{la différence des flux} &= \frac{1}{6} \bar{c} \left[ n_i(0) - \lambda \frac{\Delta n_i}{\Delta d} \right] - \frac{1}{6} \bar{c} \left[ n_i(0) + \lambda \frac{\Delta n_i}{\Delta d} \right] \\ &= -\frac{1}{3} \lambda \bar{c} \frac{\Delta n_i}{\Delta d} \end{aligned}$$

Par définition,

$$\text{la différence des flux} = -D \frac{\Delta n}{\Delta d},$$

de sorte que nous obtenons

$$D = \frac{1}{3} \lambda \bar{c}$$

Maintenant, en plus de la relation fonctionnelle entre  $D$ ,  $\lambda$  et  $\bar{c}$ , il y a la constante de proportionnalité. Nous devons noter un point très important: le libre parcours moyen  $\lambda$  est déterminé par la concentration totale de toutes les molécules ( $\lambda = 1/n_i \pi \rho^2$ ), non seulement par la concentration de l'isotope qui diffuse.

**Question.** Doit-on s'attendre à ce que les gaz se mélangent par diffusion plus vite à basse qu'à haute température? Le mélange se ferait-il plus vite ou moins vite avec une augmentation de température?

L'effet de viscosité dépend de l'aptitude du gaz à transporter la quantité de mouvement. Ainsi, on s'attend à ce que l'expression du coefficient de viscosité  $\eta$  doive inclure la masse des molécules. L'analyse dimensionnelle de l'équation (2.20),

$$\text{force/surface} = -\eta \frac{\Delta u}{\Delta d}, \quad (2.20)$$

$$\text{g-cm/s}^2\text{-cm}^2 = \eta \text{ cm/s-cm},$$

montre que  $\eta$  a la dimension de g/cm.s. Ainsi,

$$\eta \propto nm\bar{c}\lambda, \quad (2.23)$$

$$\text{g/s-cm} \propto (\text{molécules/cm}^3)(\text{g/molécule})(\text{cm/s})(\text{cm}).$$

Ce résultat, obtenu uniquement par une analyse en deux dimensions, montre de quelle manière le coefficient de viscosité d'un gaz est en relation avec sa masse,

**Tableau 2.6** Constantes de potentiel de Lennard-Jones<sup>1</sup>

| Gaz            | Déterminées à partir de la viscosité |                      | Déterminées à partir des coefficients de l'équation d'état |                      |
|----------------|--------------------------------------|----------------------|------------------------------------------------------------|----------------------|
|                | $\epsilon/k(^{\circ}\text{K})$       | $\sigma(\text{\AA})$ | $\epsilon/k(^{\circ}\text{K})$                             | $\sigma(\text{\AA})$ |
| He             | 10.2                                 | 2.58                 | 6.03                                                       | 2.63                 |
| Ar             | 124                                  | 3.42                 | 120                                                        | 3.41                 |
| Xe             | 229                                  | 4.06                 | 221                                                        | 4.10                 |
| H <sub>2</sub> | 33.3                                 | 2.97                 | 29.2                                                       | 2.87                 |
| N <sub>2</sub> | 91.5                                 | 3.68                 | 95.1                                                       | 3.70                 |
| O <sub>2</sub> | 113                                  | 3.43                 | 117                                                        | 3.58                 |

1. Le paramètre  $\epsilon$  est divisé par la constante de Boltzmann  $k$  pour faciliter la comparaison de la grandeur  $\epsilon$ , l'interaction attractive entre les molécules, avec leur énergie cinétique de mouvement  $kT$ .

sa concentration, son libre parcours moyen et sa vitesse moyenne. Nous devons noter que le produit de la concentration et du libre parcours moyen se réduit à  $1/\pi\rho^2$ , où  $\rho$  est le diamètre moléculaire.

Nous pouvons obtenir la valeur numérique de la constante de proportionnalité dans l'équation (2.23) par la même méthode que celle que nous avons suivie pour trouver le coefficient de diffusion. La quantité transportée est la quantité de mouvement  $mu$ . Les valeurs moyennes de cette quantité de mouvement aux distances d'un libre parcours moyen au-dessus et au-dessous d'un plan de référence arbitraire sont respectivement

$$-m\left(u + \lambda \frac{\Delta u}{\Delta d}\right) \quad \text{et} \quad m\left(u - \lambda \frac{\Delta u}{\Delta d}\right),$$

où  $u$  est la vitesse moyenne dans le plan de référence. Dans chacun de ces plans,  $n/6$  des molécules (par  $\text{cm}^3$ ) se déplacent dans une direction le long de  $d$ , avec une vitesse moyenne  $\bar{c}$ . Par conséquent, pour obtenir le transport global de la quantité de mouvement à travers le plan de référence, nous multiplions chacune des quantités précédentes par  $n\bar{c}/6$  et nous prenons la différence entre les deux produits, ce qui donne

$$\begin{aligned} &\text{le taux de transport de la quantité} \\ &\text{de mouvement par unité de surface} = -\frac{1}{3}nm\bar{c}\lambda \frac{\Delta u}{\Delta d}. \end{aligned}$$

Puisque, par définition,

$$\text{le taux de transport de la quantité de mouvement par unité de surface} = -\eta \frac{\Delta u}{\Delta d},$$

nous avons

$$\eta = \frac{1}{3}nm\bar{c}\lambda,$$

ce qui nous donne une relation directe entre le coefficient de la viscosité des gaz et les paramètres moléculaires.

**Question.** Si  $\eta$  pour H<sub>2</sub> est  $0.93 \times 10^{-4} \text{g/cm-s}$  à  $298^{\circ}\text{K}$ , quel est le diamètre approximatif de la molécule d'hydrogène ?

En reconnaissant que la conductibilité thermique est le transport d'énergie par le mouvement moléculaire, nous pouvons déterminer de quelle façon le coefficient de conductibilité thermique est fonction des propriétés moléculaires. Nous choisissons un plan de référence arbitraire dans un gaz que nous avons soumis à une différence de température. La température dans ce plan de référence est  $T$ , et l'énergie moyenne correspondante des molécules est  $c_v T$ , où  $c_v$  est la capacité calorifique par molécule. A des distances d'un libre parcours moyen au-dessus et au-dessous du plan de référence, les énergies moyennes d'une molécule sont

$$c_v \left( T + \lambda \frac{\Delta T}{\Delta d} \right) \quad \text{et} \quad c_v \left( T - \lambda \frac{\Delta T}{\Delta d} \right).$$

Au-dessus du plan de référence,  $n/6$  molécules/cm<sup>3</sup> descendent avec une vitesse moyenne  $\bar{c}$ , et au-dessous du plan de référence, le même nombre de molécules montent avec la même vitesse. Le taux net de transport d'énergie est alors la différence entre l'énergie moyenne à ces deux plans, multipliée par  $n\bar{c}/6$ . Nous obtenons

$$\begin{aligned} \text{le taux de transport d'énergie par unité de surface} &= -\frac{1}{3} n \bar{c} c_v \lambda \frac{\Delta T}{\Delta d} \\ &= -\kappa \frac{\Delta T}{\Delta d} \end{aligned}$$

Par conséquent,

$$\kappa = \frac{1}{3} n \bar{c} c_v \lambda$$

qui est la relation entre le coefficient de conductibilité thermique et les propriétés moléculaires.

**Question.** Lequel de He<sup>4</sup> ou de He<sup>3</sup> devrait avoir la conductibilité thermique la plus élevée ? Étant donné que D<sub>2</sub> et He ont presque le même diamètre de collision, lequel devrait avoir la plus haute conductibilité thermique ?

### Dérivation de l'équation du viriel d'état

Nous pouvons utiliser le théorème du viriel pour indiquer comment dériver l'équation du viriel d'état pour les gaz réels. Tout ce qu'il faut, c'est inclure dans le viriel les contributions des forces intermoléculaires. Du théorème du viriel, nous tirons

$$\begin{aligned} \langle KE \rangle &= \text{viriel des parois} + \text{viriel des forces intermoléculaires} \\ &= \frac{3}{2} PV - \frac{1}{2} \langle \sum r F(r) \rangle_{\text{molécules}} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Nous avons supposé que la force  $F(r)$  que les molécules exercent les unes sur les autres ne dépend que des distances  $r$  qui les séparent, et qu'elle n'a qu'une composante le long de  $r$ . Ces forces intermoléculaires peuvent résulter de l'interaction d'une paire, de triplets, de quartets, etc., de molécules. Pour simplifier, nous ne tiendrons compte que de la plus importante interaction, celle entre les paires de molécules. Il faut alors faire la somme de la quantité  $rF(r)$  pour toutes les paires.

Nous procéderons de la manière suivante. Si  $N$  est le nombre total des molécules, le nombre total de paires de molécules est  $\frac{1}{2}N(N-1) \cong \frac{1}{2}N^2$ . Le facteur  $\frac{1}{2}$  compense pour le fait que  $N(N-1)$  compte chaque paire de molécules deux fois. Pour calculer le viriel, il nous faut le nombre de paires qui sont séparées par une distance  $r$  ou, plus précisément, qui se trouvent dans un voile (ou coquille) sphérique de rayon  $r$  et d'épaisseur  $\Delta r$ . Ce nombre est proportionnel au volume de cette coquille  $4\pi r^2 \Delta r$ , divisé par le volume global  $V$  du récipient. Nous nous attendons aussi à ce que le nombre de paires séparées par  $r$  soit fonction de l'énergie potentielle  $\phi(r)$  de l'interaction moléculaire à  $r$  par un exposant  $[-\phi/kT]$  du facteur de Boltzmann. Nous écrivons donc

$$\frac{1}{2} \left\langle \sum_{\text{paires}} rF(r) \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_r \frac{N^2}{2} \frac{4\pi r^2 \Delta r}{V} rF e^{-\phi/kT}, \quad (2.25)$$

où nous pouvons maintenant calculer le viriel intermoléculaire en faisant la somme de toutes les valeurs de  $r$ . Cela peut se faire par calcul différentiel ou numérique, mais c'est en général un procédé difficile que nous ne tenterons pas. Nous introduisons simplement le symbole  $\frac{3}{2}\beta$  au lieu de ce calcul, et nous obtenons

$$\frac{1}{2} \left\langle \sum rF(r) \right\rangle_{\text{paires}} = \frac{3}{2} \frac{N^2}{V} \beta = \frac{3}{2} \frac{n^2}{V} B.$$

Dans la dernière étape, nous avons défini  $n^2 B$  comme  $N^2 \beta$ , où  $n$  est le nombre de moles.

Substituons maintenant le résultat précédent dans l'équation (2.24):

$$\langle KE \rangle = \frac{3}{2} PV - \frac{3}{2} \frac{n^2}{V} B.$$

En transposant de façon à évaluer  $\langle KE \rangle$ , nous obtenons

$$PV = \frac{2}{3} \langle KE \rangle + \frac{n^2}{V} B,$$

$$PV = nRT + \frac{n^2}{V} B,$$

$$\frac{PV}{nRT} = 1 + \frac{n}{V} B. \quad (2.26)$$

Le membre droit de l'équation (2.26) comprend les deux premiers termes de l'équation du viriel d'état. Nous voyons clairement maintenant que le premier terme de correction  $nB/V$  introduit dans l'équation des gaz parfaits vient vraiment de l'interaction entre les paires de molécules. En outre, une expression explicite permet de calculer le second coefficient du viriel  $B$  à partir du potentiel intermoléculaire. Nous pouvons aussi voir que, s'il fallait inclure les contributions des triplets de molécules, un terme proportionnel à  $N(N-1)(N-2) \cong N^3$  et à  $1/V^2$  devrait apparaître dans le viriel et, de façon correspondante, un terme  $n^2 C/V^2$  serait ajouté à l'équation (2.26).