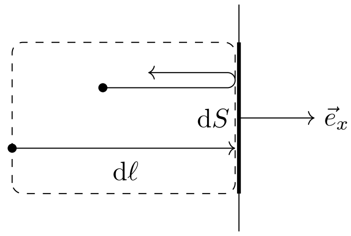
Dans ces compléments, nous démontrons l'équation d'état du gaz parfait par une approche statistique utilisant la théorie cinétique des gaz.

Soit un gaz parfait constitué de N particules ponctuelles de masse m dans un volume V donc de densité $n^* = \frac{N}{V}$.

Les chocs de ces particules sur les parois sont à l'origine de la force pressante. Pour exprimer cette force, on utilise la troisième loi de Newton : on exprime la force subie par les particules lors de leur rebond, qui est son opposée.

Modèle simple

On considère que toutes les particules vont à la même vitesse v, et se déplacent uniquement selon trois directions perpendiculaires. $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$. Il y a donc 6 possibilités équiprobables pour le vecteur vitesse d'une particule : $\pm v\vec{e}_x$, $\pm v\vec{e}_y$, $\pm v\vec{e}_z$.



Soit une paroi de surface élémentaire dS orientée par la normale extérieure $\vec{e}_x$. On s'intéresse au système constitué des particules qui frappent cette paroi pendant une durée infinitésimale dt (entre l'instant t et l'instant $t + \mathrm{d}t$).

Ces particules sont celles qui ont pour vecteur vitesse $+v\vec{e}_x$ et qui sont présentes à l'instant t dans un volume cylindrique de base dS et de hauteur égale à la distance parcourue par les particules pendant dt soit $\mathrm{d}\ell = v\mathrm{d}t$. En effet toute particule située à une distance plus faible (et avec le vecteur vitesse dirigé vers la paroi) va atteindre la paroi pendant dt.

L'hypothèse principale de la méthode consiste à affirmer que, **en moyenne sur le temps, les propriétés physiques dans le volume infinitésimal $\mathrm{d}V = \mathrm{d}S\mathrm{d}\ell$ reproduisent les propriétés statistiques du gaz complet à l'équilibre** :

- la densité de particules dans ce volume est en moyenne égale à la densité du gaz, soit $\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}V} = n^*$ où dN est le nombre de particules dans le volume cylindrique ;
- une portion 1/6 de ces particules a en moyenne un vecteur vitesse $\vec{v} = v\vec{e}_x$.

Notre système contient donc en moyenne un nombre de particules : $\mathrm{d}N' = \frac{1}{6}\mathrm{d}N = \frac{1}{6}n^* v\mathrm{d}S\mathrm{d}t$.

La quantité de mouvement de ce système à l'instant t est : $\overrightarrow{\mathrm{d}p}(t) = \mathrm{d}N' \times m\vec{v} = \frac{1}{6}n^* mv^2\, \mathrm{d}S\mathrm{d}t\, \vec{e}_x$.

Après rebond, toutes les particules repartent en sens opposé, donc la quantité de mouvement à l'instant $t+\mathrm{d}t$ est simplement retournée : $\overrightarrow{\mathrm{d}p}(t + \mathrm{d}t) = -\overrightarrow{\mathrm{d}p}(t)$.

D'après la loi de la quantité de mouvement, la force exercée sur le système vaut :

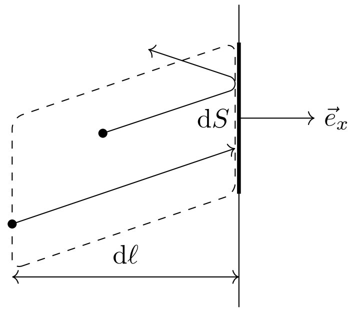
$$\overrightarrow{\mathrm{d}F}_{\text{paroi/syst}} = \frac{\mathrm{d}(\overrightarrow{\mathrm{d}p})}{\mathrm{d}t} = \frac{\overrightarrow{\mathrm{d}p}(t + \mathrm{d}t) - \overrightarrow{\mathrm{d}p}(t)}{\mathrm{d}t} = -2\frac{\overrightarrow{\mathrm{d}p}}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{3}n^* mv^2\, \mathrm{d}S\, \vec{e}_x$$

D'après la troisième loi de Newton, cette force est la force opposée à la force exercée par le système sur la paroi, qui est la force pressante : $\overrightarrow{\mathrm{d}F}_p = -\overrightarrow{\mathrm{d}F}_{\text{paroi/syst}} = \frac{1}{3}n^* mv^2 \mathrm{d}S\, \vec{e}_x = p_{\text{cin}}\, \mathrm{d}S\, \vec{e}_x$ où la pression cinétique a pour expression :

$$\boxed{p_{\text{cin}} = \frac{1}{3}n^* mv^2}$$

Modèle plus rigoureux

En réalité le vecteur vitesse des particules a une orientation quelconque et une norme quelconque. La seule hypothèse que l'on peut faire est l'isotropie du mouvement des particules, ce qui revient à dire qu'au sein du gaz, on a la même distribution pour les 3 composantes du vecteur vitesse : les densités de probablité $\mathcal{P}(v_x)$, $\mathcal{P}(v_y)$ et $\mathcal{P}(v_z)$ sont des fonctions identiques.



Le reste de la démonstration procède exactement comme pour le modèle simple. On considère une surface de paroi d'aire dS et de normale extérieure $\vec{e}_x$. On étudie le système constitué des particules rencontrant cette surface entre t et $t + \mathrm{d}t$ et dont la vitesse $\vec{v}$ a des composantes comprises entre v_x et $v_x + \mathrm{d}v_x$ sur l'axe $\vec{e}_x$ (avec $v_x > 0$), entre v_y et $v_y + \mathrm{d}v_y$ sur l'axe $\vec{e}_y$ et entre v_z et $v_z + \mathrm{d}v_z$ sur l'axe $\vec{e}_z$.

Ces particules se trouvent à l'instant dans un volume cylindrique oblique de base dS, d'axe celui du vecteur vitesse et de hauteur $\mathrm{d}\ell = v_x\mathrm{d}t$ (qui est la distance parcourue dans la direction $\vec{e}_x$).

Selon notre hypothèse de la moyenne temporelle :

- le nombre de particules dN dans ce volume $\mathrm{d}V = \mathrm{d}S\mathrm{d}\ell$ vérifie en moyenne $\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}V} = n^*$;
- la proportion de ces particules appartenant au système est en moyenne égale à $\mathcal{P}(v_x)\mathcal{P}(v_y)\mathcal{P}(v_z)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$.

Le nombre de particules dans le système est donc : $\mathrm{d}N' = \dfrac{Nv_x}{V}\mathcal{P}(v_x)\mathcal{P}(v_y)\mathcal{P}(v_z)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z\mathrm{d}S\mathrm{d}t$.

Sa quantité de mouvement à l'instant t est : $\overrightarrow{\mathrm{d}p}(t) = \mathrm{d}N'm(v_x\vec{e}_x + v_y\vec{e}_y + v_z\vec{e}_z)$.
Après rebond, les particules conservent leurs composantes v_y et v_z, mais la composante v_x s'inverse :

$$\overrightarrow{\mathrm{d}p}(t+\mathrm{d}t) = \mathrm{d}N'm(-v_x\vec{e}_x + v_y\vec{e}_y + v_z\vec{e}_z)$$

D'après la loi de la quantité de mouvement, la force exercée sur le système vaut :

$$\overrightarrow{\mathrm{d}F}_{\text{paroi/syst}} = \frac{\overrightarrow{\mathrm{d}p}(t+\mathrm{d}t) - \overrightarrow{\mathrm{d}p}(t)}{\mathrm{d}t} = -2n^*mv_x^2\mathcal{P}(v_x)\mathcal{P}(v_y)\mathcal{P}(v_z)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z\mathrm{d}S\,\vec{e}_x$$

D'après la troisième loi de Newton, cette force est la force opposée à la force exercée par le système sur la paroi. En sommant sur sur toutes les valeurs de vitesse possibles, on obtient la force pressante :

$$\overrightarrow{\mathrm{d}F}_p = -\int \overrightarrow{\mathrm{d}F}_{\text{paroi/syst}} = 2n^*m\int_0^\infty v_x^2\mathcal{P}(v_x)\mathrm{d}v_x \int_{-\infty}^\infty \mathcal{P}(v_y)\mathrm{d}v_y \int_{-\infty}^\infty \mathcal{P}(v_z)\mathrm{d}v_z\,\mathrm{d}S\,\vec{e}_x$$

Par définition d'une densité de probablité, $\displaystyle\int_{-\infty}^\infty \mathcal{P}(v_y)\mathrm{d}v_y = \int_{-\infty}^\infty \mathcal{P}(v_z)\mathrm{d}v_z = 1$.

Par symétrie de la distribution de vitesse, $\displaystyle\int_0^\infty v_x^2\mathcal{P}(v_x)\mathrm{d}v_x = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^\infty v_x^2\mathcal{P}(v_x)\mathrm{d}v_x = \frac{1}{2} < v_x^2 >$.

De plus, par isotropie on a $< v_x^2 >=< v_y^2 >=< v_z^2 >$ donc $< v^2 >=< v_x^2 > + < v_y^2 > + < v_z^2 >= 3 < v_x^2 >$.

On en déduit que la force pressante s'écrit : $\overrightarrow{\mathrm{d}F}_p = \dfrac{1}{3}n^*m < v^2 > \mathrm{d}S\,\vec{e}_x = p_{\text{cin}}\,\mathrm{d}S\,\vec{e}_x$ où la pression cinétique a pour expression :

$$\boxed{p_{\text{cin}} = \frac{1}{3}n^*m < v^2 >}$$

C'est le même résultat que précédemment, avec $< v^2 >$ à la place de v^2.

Équation d'état des gaz parfaits

Par conséquent $p_{\text{cin}} = \dfrac{2}{3}n^* < \mathcal{E}_c >$ avec $\mathcal{E}_c$ l'énergie cinétique de translation d'une particule.

En définissant la température cinétique T_{cin} par $< \mathcal{E}_c >= \dfrac{3}{2}k_BT_{\text{cin}}$, il vient : $p_{\text{cin}} = n^*k_BT_{\text{cin}}$.

Or $n^* = \dfrac{N}{V} = \dfrac{nN_A}{V}$ où n est la quantité de matière de gaz. On obtient alors :

$$\boxed{p_{\text{cin}}V = nN_Ak_BT_{\text{cin}}}$$

Cette équation est identique à l'équation d'état des gaz parfaits, en identifiant pression cinétique et pression du gaz, température cinétique et température thermodynamique, et en définissant la constante de gaz parfaits comme $\boxed{R = N_Ak_B}$.