§ Théorie de BOLTZMANN des gaz parfaits

Reprenons la conclusion théorique cinétique des gaz parfaits : un gaz est un ensemble de molécules monoatomiques séparées les unes des autres par de l'espace vide et ces molécules circulent en ligne droite dans le plus grand désordre. On en a tiré comme conclusion la formule $P^{\text{gaz}}_{(S)}\ V = m\ N\ (u^{x\,2})_{\text{moyen}}$. (rappel 1)
Si on avait recommencé la démonstration en suivant l'axe Oy et l'axe Oz au lieu de Ox, on aurait trouvé $P^{\text{gaz}}_{(S)}\ V = m\ N\ (u^{y\,2})_{\text{moyen}}$ et $P^{\text{gaz}}_{(S)}\ V = m\ N\ (u^{z\,2})_{\text{moyen}}$.

On a donc $(u^{x\,2})_{\text{moyen}} + (u^{y\,2})_{\text{moyen}} + (u^{z\,2})_{\text{moyen}} = 3\ (u^2)_{\text{moyen}}$. En conséquence, $P^{\text{gaz}}_{(S)}\ \ V = \frac{1}{3} N\ m\ u^2_{\text{moyen}}$ (formule 1).

L'énergie cinétique d'une molécule est $E_{\text{c}} = \frac{1}{2} m\ u^2 = \frac{1}{2} m\ (u^{x\,2} + u^{y\,2} + u^{z\,2})$. Formellement, on peut la décomposer en somme de trois énergies cinétiques indépendantes :
$E_{\text{c}}^{x} = \frac{1}{2} m\ u^{x\,2}$, $E_{\text{c}}^{y} = \frac{1}{2} m\ u^{y\,2}$ et $E_{\text{c}}^{z} = \frac{1}{2} m\ u^{z\,2}$, puis $E_{\text{c}} = E_{\text{c}}^{x} + E_{\text{c}}^{y} + E_{\text{c}}^{z}$.
On définit les **énergies cinétiques moléculaires moyennes** comme les solutions $E_{\text{c}}^{x,\ y\text{ ou }z}{}_{\text{moyenne}}$ et $E_{\text{c moyenne}}$ des équations respectives $N\ E_{\text{c}}^{x,\ y\text{ ou }z}{}_{\text{moyenne}} = \sum_{\text{molécules}} E_{\text{c}}^{x,\ y\text{ ou }z}$ puis $N\ E_{\text{c moyenne}} = \sum_{\text{molécules}} E_{\text{c}}$ (formules 2).
La somme sur toutes les molécules des énergies cinétiques est $\sum_{\text{molécules}} E_{\text{c}} = \frac{1}{2} m \sum_{\text{molécules}} (\ u^{x\,2} + u^{y\,2} + u^{z\,2})$

qui d'une part donne $\frac{1}{2} m \left(\sum_{\text{molécules}} u^{x\,2} + \sum_{\text{molécules}} u^{y\,2} + \sum_{\text{molécules}} u^{z\,2}\right)$

$$= \frac{1}{2} m\ (N\ u^{x}{}_{\text{moyen}}{}^{2} + N\ u^{y}{}_{\text{moyen}}{}^{2} + N\ u^{z}{}_{\text{moyen}}{}^{2}) = \frac{3}{2} N\ m\ u_{\text{moyen}}{}^{2} \text{ (formule 3)}$$

et d'autre part donne $\sum_{\text{molécules}} \frac{1}{2} m\ u^{x\,2} + \sum_{\text{molécules}} \frac{1}{2} m\ u^{y\,2} + \sum_{\text{molécules}} \frac{1}{2} m\ u^{z\,2}$

$$= \sum_{\text{molécules}} E_{\text{c}}^{x} + \sum_{\text{molécules}} E_{\text{c}}^{y} + \sum_{\text{molécules}} E_{\text{c}}^{z}$$
$$= N\ E_{\text{c}}^{x}{}_{\text{moyenne}} + N\ E_{\text{c}}^{y}{}_{\text{moyenne}} + N\ E_{\text{c}}^{z}{}_{\text{moyenne}}$$
$$= 3\ N\ E_{\text{c}}^{x,\ y\text{ ou }z}{}_{\text{moyenne}} \text{ (formule 4).}$$

On a donc d'une part $N\ m\ u_{\text{moyen}}{}^{2} = \frac{2}{3} \sum_{\text{molécules}} E_{\text{c}}$ et $N\ m\ u_{\text{moyen}}{}^{2} = \frac{2}{3} 3\ N\ E_{\text{c}}^{x,\ y\text{ ou }z}{}_{\text{moyenne}} = 2\ N\ E_{\text{c}}^{x,\ y\text{ ou }z}{}_{\text{moyenne}}$.

et alors la formule 1 devient au choix $P\ V = \frac{2}{3} \sum_{\text{molécules}} E_{\text{c}}$ (formule 5) , $P\ V = \frac{2}{3} N\ E_{\text{c moyenne}}$ (formule 6) et $P\ V = 2\ N\ E_{\text{c}}^{x,\ y\text{ ou }z}{}_{\text{moyenne}}$ (formule 7).

L'équation d'état expérimentale des gaz parfaits est $P\ V = n\ R\ T$ où n est le nombre de moles de molécules. Si on appelle N le nombre de molécules, compte tenu du nombre d'Avogadro (table 1), on a $n = \frac{N}{N_{\text{A}}}$ et dans l'équation d'état on trouve $P\ V = R \frac{N}{N_{\text{A}}} T = N \frac{R}{N_A} T$. En l'honneur de BOLTZMANN, le quotient $k_{\text{B}} = \frac{R}{N_A}$ (formule 4) a été nommé **constante de BOLTZMANN** et on a retenu la loi $P\ V = N\ k_{\text{B}}\ T$ (formule 5). Des formules précédentes on tire ces expressions $E_{\text{c moyenne}} = \frac{3}{2} k_{\text{B}}\ T$ (formule 6) et

$$E_{\text{c}}^{x,\ y\text{ ou }z}{}_{\text{moyenne}} = \frac{1}{2} k_{\text{B}}\ T \text{ (formule 7).}$$

N	N_{A}	R
n	1	k_{B}

N_{A} = nombre d'AVOGADRO
R = constante des gaz parfaits
k_{B} = constante de BOLTZMANN
Table 1

Chaleur : c'est la somme des énergies des mouvements microscopiques, donc la chaleur emmagasinée dans un gaz parfait monoatomique est au choix
$Q = \sum_{\text{molécules}} E_{\text{c}}$, $Q = N\ E_{\text{c moyenne}}$ (formules 2), $Q = 3\ N\ E_{\text{c}}^{x,\ y\text{ ou }z}{}_{\text{moyenne}}$ (formule 4) , $Q = N \frac{3}{2} k_{\text{B}}\ T$ (formule 6).

Degré de liberté
Un degré de liberté est une coordonnée indépendante. Pour les gaz monoatomiques, chaque molécule a trois degrés de liberté. La part de chaleur pour un degré de liberté est donc $\frac{1}{2} k_{\text{B}}\ T$. (formule 7)