

## Chapitre 5

# Transferts d'énergie, Energie interne, Eléments de Théorie Cinétique des gaz

### 5.1 Transferts d'énergie

L'énergie mécanique d'un système isolé dans un référentiel galiléen reste constante au cours de l'évolution du système. Cette énergie ne peut varier qu'à la suite d'une intervention du monde extérieur à ce système. Par exemple, un opérateur extérieur exerçant des forces sur les diverses parties du système est susceptible de lui fournir un travail. Comme l'opérateur contrôle parfaitement son action, il peut doser ce transfert d'énergie. Il s'agit là d'un *transfert ordonné* d'énergie. Certains mécanismes de transferts échappent cependant à tout contrôle. A l'intérieur même d'un système isolé, toute variation de l'énergie cinétique se traduit par une variation de signe opposé de l'énergie potentielle interne. Le système étant livré à lui-même et isolé, ce transfert entre les deux types d'énergie échappe à tout contrôle de la part du monde extérieur. On a ici un exemple de *transfert désordonné* d'énergie. Si l'on considère que le système peut représenter l'Univers dans son ensemble, on est ainsi amené à distinguer deux types de transferts d'énergie, désordonnés ou ordonnés, entre les systèmes constituant cet Univers, selon que ces transferts échappent ou non au contrôle des parties en interaction.

#### 5.1.1 Forces dissipatives

Si les forces extérieures appliquées à un système ne dérivent pas d'énergies potentielles, il est impossible d'élargir à ces forces la notion d'énergie mécanique du système sur lequel elles agissent. C'est ce qui se produit notamment pour les forces de frottement *cinétiques* qui dépendent de la vitesse. Dans ce cas, le système *perd* de l'énergie car ces forces dites *non-conservatives* sont causes de *dissipation* d'énergie : elles dégradent l'énergie du système, et ce, de façon incontrôlable. On a alors affaire à un transfert désordonné d'énergie.

L'énergie perdue par le système est cependant récupérée par le milieu extérieur au système, par un moyen ou par un autre, sous une forme ou sous une autre, de telle sorte que finalement le principe de conservation de l'énergie soit toujours globalement respecté.

#### I - Chute libre avec frottement

Considérons tout d'abord l'exemple de la chute libre d'un corps soumis aux forces de frottement dues à la présence de l'atmosphère. Les illustrations sont nombreuses. La plus évidente est celle du parachutiste. Mais on sait aussi que l'atmosphère est une protection contre les météorites. Ceux-ci en rentrant dans l'atmosphère y subissent de très intenses forces de frottement du fait de leurs très grandes vitesses. Il en résulte une montée fulgurante de la température du météorite, qui se consume le

plus souvent avant même qu'il n'ait pu atteindre le sol terrestre. On sait aussi qu'il a fallu disposer des boucliers thermiques sur les satellites, habités ou non, pour éviter leur désintégration dans l'atmosphère lorsqu'ils reviennent sur Terre.

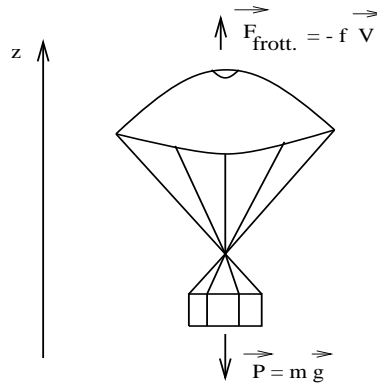


Figure 5.1

A quoi sont dues ces forces de frottement ? L'analyse du phénomène doit se faire au niveau microscopique et on l'interprète alors en termes de *chocs* entre les molécules d'air et les atomes constituant le corps en chute libre. A ce niveau, il y a des *transferts d'énergie cinétique* du corps vers les couches atmosphériques. Ces transferts d'énergie conduisent à une augmentation de ce qu'on appelle *l'agitation thermique*, non seulement au sein des couches d'air, mais aussi à l'intérieur du matériau constituant le corps en chute libre. Il en résulte une élévation de la température qui a pour conséquence, dans le cas du météorite, à une brisure des liaisons atomiques avec finalement une désintégration, voire une vaporisation complète du météorite. L'énergie apportée par ce météorite se disperse alors dans l'atmosphère, par des processus de collision entre molécules d'air, qui est aussi un transfert désordonné d'énergie.

Dans les cas les plus courants, on modélise l'effet des frottements fluides par une force opposée à la vitesse du mobile subissant ces frottements :

$$\vec{F}_{\text{frott.}} = -f \vec{v}$$

où  $f$  est le *coefficient de frottement* (quantité positive) et  $\vec{v}$  le vecteur vitesse du mobile.

Si nous modélisons de cette manière l'action des couches atmosphériques sur un corps de masse  $m$  en chute libre dans le champ de pesanteur terrestre, l'application de la relation fondamentale de la Dynamique conduit à l'équation vectorielle

$$m \vec{a} = m \vec{g} - f \vec{v}$$

dont les projections sur trois axes cartésien  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$  donnent

$$\frac{dv_x}{dt} = -\frac{v_x}{\tau}, \quad \frac{dv_y}{dt} = -\frac{v_y}{\tau}, \quad \frac{dv_z}{dt} = -g - \frac{v_z}{\tau}$$

où l'on a posé  $\tau = \frac{m}{f}$ .

L'intégration des équations relatives à  $v_x$  et  $v_y$  peut être effectuée comme suit. Posons par exemple  $u_x = v_x \exp(t/\tau)$ . Il vient

$$\frac{du_x}{dt} = \exp(t/\tau) \left[ \frac{dv_x}{dt} + \frac{v_x}{\tau} \right] = 0$$

d'où l'on déduit  $u_x = \text{constante} = C$ , et

$$v_x(t) = C \exp(-t/\tau)$$

Comme nous supposons que le corps est lâché sans vitesse initiale, on a  $v_x(0) = 0$ , ce qui conduit à  $C = 0$ . Par suite,  $v_x$  reste nul pour tout  $t$ , et il en est de même pour  $v_y$ .

Pour résoudre l'équation relative à  $v_z$ , posons  $V_z = v_z + g\tau$ . On trouve

$$\frac{dV_z}{dt} = \frac{dv_z}{dt} = -g - \frac{1}{\tau} (V_z - g\tau) = -\frac{V_z}{\tau}$$

c'est-à-dire une équation différentielle semblable à celle concernant  $v_x$ , dont l'intégration donne

$$V_z(t) = K \exp(-t/\tau) = v_z(t) + g\tau$$

En appliquant la condition initiale  $v_z(0) = 0$ , il vient  $K = g\tau$  et

$$v_z(t) = -g\tau (1 - \exp(-t/\tau))$$

Dans l'intervalle de temps où  $t$  reste petit par rapport à  $\tau$  ( $t \ll \tau$ ), on peut écrire

$$1 - \exp(-t/\tau) \approx t/\tau$$

d'où

$$v_z(t) \approx -gt$$

c'est-à-dire la même expression de la vitesse que celle obtenue en l'absence de frottement. A mesure que  $t$  augmente, l'expression de  $v_z$  s'écarte de plus en plus de cette forme approchée : les frottements commencent à faire leur effet. Si la hauteur de chute est suffisamment importante, la vitesse du corps peut même atteindre la valeur limite (obtenue pour  $t \gg \tau$ , soit  $\exp(-t/\tau) \ll 1$ )

$$[v_z]_{\text{limite}} = -g\tau$$

L'intégration de  $v_z(t)$  par rapport à  $t$  conduit à l'équation horaire

$$z(t) = h - g\tau [t - \tau (1 - \exp(-t/\tau))]$$

$h$  étant la hauteur du point de lâchage par rapport au sol.

Cherchons l'évolution de l'énergie mécanique du corps au cours de sa chute. Cette énergie mécanique comprend l'énergie cinétique du corps et son énergie potentielle de pesanteur

$$E = \frac{mv^2}{2} + mgz$$

On a

$$\frac{dE}{dt} = m \vec{v} \cdot \vec{a} + m g \frac{dz}{dt} = \vec{v} \cdot (-m \vec{g} - f \vec{v}) + mgv_z = -fv^2$$

Comme attendu, on trouve

$$\frac{dE}{dt} \leq 0$$

A cause des frottements, l'énergie mécanique décroît. Cette perte d'énergie mécanique du corps n'a cependant pas disparue : il y a eu transformation d'énergie. L'air de l'atmosphère, responsable des frottements, en a absorbé une partie, ce qui a conduit à une augmentation de l'énergie cinétique des molécules d'air située sur le passage du corps et subissant un choc avec lui, et une brève augmentation de la température des couches d'air avoisinantes. L'autre partie a été absorbée par le corps lui-même sous une forme similaire : plus grande agitation thermique des atomes du matériau constituant le corps à cause des collisions avec les molécules d'air, et par suite échauffement du corps.

## II - Transferts d'énergie par collision

Les échanges énergétiques entre molécules d'un gaz se font lors des innombrables collisions qu'elles effectuent entre elles. Ces processus sont à l'origine du phénomène de *thermalisation* d'un gaz et de

son *homogénéisation*. Ils représentent le type même de transfert désordonné d'énergie échappant à tout contrôle macroscopique.

Pour illustrer les processus de collision le plus simplement possible, nous étudierons le cas de deux corps (1) et (2) de masse  $m_1$  et  $m_2$  respectivement, se déplaçant sans frottement (!) sur un axe horizontal  $x'x$  et effectuant un choc. Le référentiel d'étude est bien entendu supposé être galiléen. Le corps (2) est initialement au repos alors que le corps (1) se dirige vers lui avec une vitesse initiale  $v_1$ <sup>1</sup>. Ces deux corps n'entrent en interaction qu'au moment du choc.

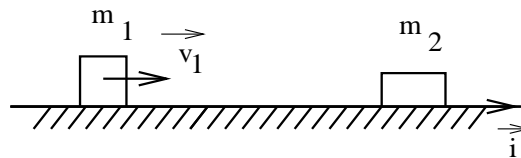


Figure 5.2

Ce système étant pseudo-isolé dans un référentiel galiléen (poids et forces de réaction du plan s'équilibrent), nous pouvons lui appliquer les lois de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie

$$P = P_{\text{initiale}} = m_1 v_1, \quad E = E_{\text{initiale}} = E_{c1} = \frac{1}{2} m_1 v_1^2$$

♠ Supposons tout d'abord le choc *élastique*.

Dans ce cas, il n'y a pas de changement de structure interne du système : les deux objets se retrouvent intacts et séparés après le choc. Soient alors  $v'_1$  et  $v'_2$  les vitesses finales respectives de (1) et (2). Appliquant les lois de conservation, on obtient les équations

$$m_1 v_1 = m_1 v'_1 + m_2 v'_2, \quad \frac{1}{2} m_1 v_1^2 = \frac{1}{2} m_1 v'^2_1 + \frac{1}{2} m_2 v'^2_2$$

On en déduit

$$m_1 (v_1 - v'_1) = m_2 v'_2, \quad m_1 (v_1^2 - v'^2_1) = m_2 v'^2_2$$

Bien entendu, on a nécessairement  $v'_1 \neq v_1$  (sinon, cela voudrait dire qu'il ne s'est rien passé!), et nous pouvons tranquillement diviser membre à membre les deux équations. On trouve ainsi

$$v'_2 = v_1 + v'_1$$

En reportant dans l'équation de la quantité de mouvement, on en déduit facilement les vitesses finales

$$v'_2 = \frac{2m_1 v_1}{m_1 + m_2}, \quad v'_1 = \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} v_1$$

et le transfert d'énergie cinétique de (1) vers (2) est

$$E'_{c2} = \frac{1}{2} m_2 v'^2_2 = 2 \frac{m_1^2 m_2 v_1^2}{(m_1 + m_2)^2} = \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} E_{c1}$$

On note que pour  $m_1 = m_2$ , il y a transfert complet de quantité de mouvement et d'énergie cinétique du corps (1) vers le corps (2)

$$p'_2 = m_2 v'_2 = p_1 = m_1 v_1, \quad E'_{c2} = E_{c1}$$

Le cas où le corps (2) est très massif,  $m_2 \gg m_1$ , présente une subtilité. On trouve alors

<sup>1</sup>Nous pouvons omettre ici les flèches des vecteurs étant donné que les seuls mouvements considérés se font le long de l'axe  $x'x$  uniquement.

$$v_2' \approx 2 \frac{m_1}{m_2} v_1, \quad v_1' \approx -v_1 \left(1 - 2 \frac{m_1}{m_2}\right)$$

Le transfert de quantité de mouvement reste fini à la limite  $m_2 \rightarrow \infty$  :

$$p_2' = m_2 v_2' = 2p_1, \quad (v_1' = -v_1)$$

tandis que le transfert d'énergie cinétique est négligeable et nul à la limite

$$E_{c2}' \approx 4E_{c1} \frac{m_1}{m_2} \rightarrow 0$$

♠ Envisageons ensuite le cas d'un choc *inélastique*.

Ceci se produit, par exemple, si les deux corps restent collés l'un à l'autre après la collision. Le système à l'état final est donc un corps (3) de masse totale  $M = m_1 + m_2$ . L'application de la loi de conservation de la quantité de mouvement totale permet de trouver immédiatement la vitesse  $V$  du système après collision :

$$P = m_1 v_1 = MV, \quad \text{d'où} \quad V = \frac{m_1}{M} v_1$$



Figure 5.3

L'énergie totale est bien sûr conservée, mais pas l'énergie cinétique seule. Le transfert d'énergie cinétique est

$$\Delta E_c = \frac{1}{2}(m_1 v_1^2 - MV^2) = E_{c1} \left(1 - \frac{m_1}{M}\right)$$

Une partie de l'énergie initiale, qui est l'énergie cinétique du corps (1), est réutilisée en énergie cinétique de l'ensemble (3). L'autre partie peut servir à assurer la cohésion des deux corps (1) et (2), mais aussi à augmenter l'agitation thermique à l'intérieur des deux corps (1) et (2), puis à un transfert d'énergie sous forme de "chaleur" dans l'atmosphère environnante...

♠ Considérons enfin un processus de *désintégration*.

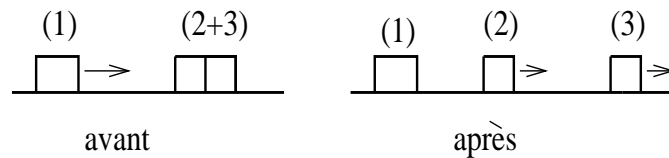


Figure 5.4

Initialement, deux corps (2) et (3) de masses  $m_2$  et  $m_3$  respectivement sont dans un *état lié*. Soit  $E_{23}$  l'énergie nécessaire pour les séparer. L'énergie initiale du système (2) + (3) pourra être prise égale à  $-E_{23}$ . Le corps (1) de masse  $m_1$  se dirige vers cet ensemble avec la vitesse initiale  $v_1$ , entre en collision avec lui et provoque la séparation de (2) et (3) : l'ensemble (2) + (3) est *désintégré*.

L'énergie *totale* du système global est

$$E = E_{\text{initiale}} = \frac{1}{2}m_1v_1^2 - E_{23}$$

Les lois de conservation donnent

$$\frac{1}{2}m_1v_1^2 - E_{23} = \frac{1}{2}m_1v_1'^2 + \frac{1}{2}m_2v_2'^2 + \frac{1}{2}m_3v_3'^2 > 0$$

et

$$m_1v_1 = m_1v_1' + m_2v_2' + m_3v_3'$$

$v_1'$ ,  $v_2'$  et  $v_3'$  étant les vitesses finales de (1), (2) et (3) respectivement.

Supposons, pour simplifier, que le corps (1) reste au repos après le choc : il aura donc cédé toute son énergie. Supposons de plus que toutes les masses aient la même valeur  $m$ . Il vient alors

$$\frac{1}{2}mv_1^2 - E_{23} = \frac{1}{2}mv_2'^2 + \frac{1}{2}mv_3'^2, \quad \text{ou} \quad v_1^2 - \epsilon = v_2'^2 + v_3'^2$$

où l'on a posé  $\epsilon = 2E_{23}/m$ , et

$$v_1 = v_2' + v_3', \quad (\text{quantité de mouvement})$$

D'où

$$v_1 = v_2' + v_3', \quad \text{et} \quad v_2'v_3' = \frac{\epsilon}{2}$$

$v_2'$  et  $v_3'$  sont donc solutions de l'équation du second degré

$$X^2 - v_1X + \frac{\epsilon}{2} = 0$$

ce qui donne

$$v_1 \text{ ou } v_2' = \frac{v_1}{2} \left( 1 \pm \sqrt{1 - \frac{2\epsilon}{v_1^2}} \right)$$

pourvu que  $v_1^2 \geq 2\epsilon$ , c'est-à-dire

$$\frac{1}{2}mv_1^2 \geq 2E_{23}$$

On retrouve le fait que, pour que la désintégration ait bien lieu, l'énergie apportée par le corps incident (1) doit être plus grande que l'énergie de liaison  $E_{23}$ . Le facteur 2 devant  $E_{23}$  dans l'inégalité s'explique par le fait qu'une moitié de l'énergie cinétique de la particule incidente est nécessairement utilisée sous forme d'énergie cinétique du centre de masse des deux objets (2) et (3). Par suite, seule l'autre moitié de l'énergie incidente est utilisable aux fins de désintégration. Dans ce processus, l'énergie cinétique initiale de (1) aura donc servi à briser la liaison entre (2) et (3) et à augmenter éventuellement le désordre dans le système (2) + (3) en fournissant à ces deux corps de l'énergie cinétique.

Les types de processus étudiés plus haut s'observent également à l'échelle microscopique dans les collisions entre particules. Cependant, dans ces processus, il n'y a pas vraiment de "chocs" ou de "collisions" au sens usuel de ces termes qui sous-entendrait un contact entre particules. Ici, il s'agit plutôt de phénomènes de *diffusion*.

Considérons deux particules ayant une interaction à distance décrite par une énergie potentielle  $E_p(r)$  ne dépendant que de la distance  $r$  séparant les deux particules (force centrale). Nous supposons que l'interaction est de courte portée : elle devient significative pour  $r \leq r_0$ . Le paramètre  $r_0$  représente un rayon d'action caractérisant une *zone d'interaction* à l'intérieur de laquelle l'énergie potentielle devient importante. En dehors de cette zone, l'interaction est considérée comme négligeable.

Envisageons alors une "collision élastique" entre ces deux particules. Initialement, elles sont supposées très éloignées l'une de l'autre. Leur interaction étant alors négligeable, chacune suit une trajectoire rectiligne d'un mouvement uniforme, en l'absence de champ extérieur appliqué. Lorsque les deux

particules se rapprochent l'une de l'autre et que leur distance devient inférieure à la portée  $r_0$  de l'interaction, leurs trajectoires respectives sont modifiées, et ce d'autant plus que l'interaction est intense, c'est-à-dire d'autant plus que les deux particules sont très proches l'une de l'autre. Les vecteurs vitesses des deux particules vont ainsi changer progressivement d'orientation. Comme la durée pendant laquelle les particules sont en interaction effective est généralement extrêmement courte, le changement de vitesse peut paraître brutal et donner l'illusion d'un choc. Lorsque les deux particules s'éloignent l'une de l'autre, leurs mouvements redeviennent rectilignes et uniformes à mesure qu'elles sortent de la zone d'interaction. C'est ainsi que s'effectue la "collision" des deux particules, schématisée par la figure 5, et qui doit plutôt être considérée comme une diffusion.

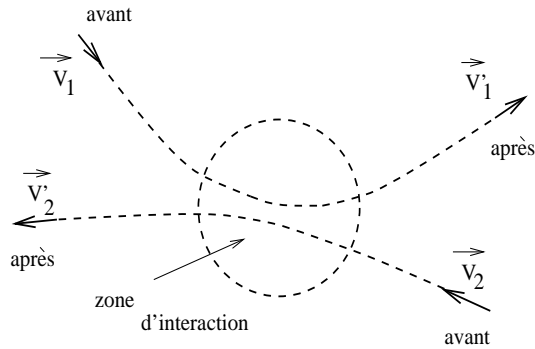


Figure 5.5

Pour ce système, les lois de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie s'expriment de la façon suivante.

♠ Conservation de la quantité de mouvement.

Avant le choc, la quantité de mouvement est

$$\vec{P} = m_1 \vec{V}_1 + m_2 \vec{V}_2$$

Elle reste constante au cours de la collision. Après la collision, elle est

$$\vec{P} = m_1 \vec{V}'_1 + m_2 \vec{V}'_2$$

On a donc

$$m_1 \vec{V}_1 + m_2 \vec{V}_2 = m_1 \vec{V}'_1 + m_2 \vec{V}'_2$$

♠ Conservation de l'énergie.

L'énergie mécanique du système des deux particules s'écrit

$$E = \frac{1}{2}m_1 v_1^2 + \frac{1}{2}m_2 v_2^2 + E_p(r)$$

Elle reste constante au cours du processus. Avant l'entrée des deux particules dans la zone d'interaction, leur énergie potentielle d'interaction est négligeable. On a donc

$$E = \frac{1}{2}m_1 V_1^2 + \frac{1}{2}m_2 V_2^2$$

Lorsque les particules sont sorties de la zone d'interaction, leur énergie potentielle d'interaction est à nouveau négligeable, et l'on a alors

$$E = \frac{1}{2}m_1 V_1'^2 + \frac{1}{2}m_2 V_2'^2$$

On en déduit

$$\frac{1}{2}m_1 \vec{V}_1^2 + \frac{1}{2}m_2 \vec{V}_2^2 = \frac{1}{2}m_1 \vec{V}'_1{}^2 + \frac{1}{2}m_2 \vec{V}'_2{}^2$$

C'est-à-dire qu'on a conservation de l'énergie cinétique totale. De ce point de vue, les lois des "chocs" élastiques s'appliquent aussi bien aux collisions élastiques entre particules.

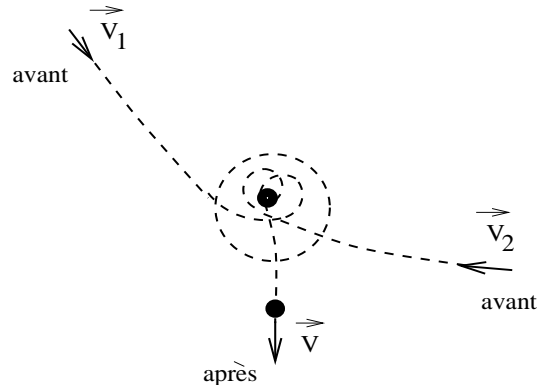


Figure 5.6

Si l'interaction est *attractive* il peut se produire une *capture*, comme schématisée à la figure 6 : les deux particules forment alors un *état lié*, disons une molécule.

La vitesse de la molécule finale est (conservation de la quantité de mouvement)

$$\vec{V} = \frac{1}{M} (m_1 \vec{V}_1 + m_2 \vec{V}_2)$$

où  $M = m_1 + m_2$ . La loi de conservation de l'énergie donne

$$\frac{1}{2}m_1 \vec{V}_1^2 + \frac{1}{2}m_2 \vec{V}_2^2 = \frac{1}{2}M \vec{V}^2 + U$$

où  $U$  est un terme censé décrire l'interaction des deux particules à l'intérieur de la molécule, et qui représente une *énergie interne* de la molécule. L'étude détaillée d'un tel état lié sort du cadre de ce cours.

## 5.2 Energie interne d'un système et états de la matière

### 5.2.1 Energie interne d'un système

Envisageons un système  $\Sigma$  de  $N$  particules assimilables à des points matériels  $M_i$  de masses  $m_i$  respectivement, avec  $i = 1, \dots, N$ , évoluant dans un référentiel galiléen  $R(O, x, y, z)$ .

On appelle *centre de masse* ou *centre de gravité* de ce système le point  $G$  défini par

$$\sum_{i=1}^N m_i \vec{GM}_i = \vec{0}$$

Dans le référentiel d'étude  $R$ , ce point qui n'a aucune existence matérielle peut être défini par son vecteur position

$$\vec{OG} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i \vec{OM}_i$$



où  $M = \sum_{i=1}^N m_i$  représente la *masse totale* du système  $\Sigma$ . Dans  $R$ , la vitesse du centre de masse est

$$\vec{V}_G = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i$$

les vecteurs  $\vec{v}_i$  étant les vecteurs vitesses respectifs des  $N$  particules dans  $R$ . On observe donc que la quantité de mouvement *totale* de  $\Sigma$  dans  $R$ , somme des quantités de mouvement  $\vec{p}_i = m_i \vec{v}_i$  des  $N$  points matériels, peut être interprétée comme la quantité de mouvement du centre de masse auquel est affectée la masse totale du système

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i = M \vec{V}_G = \vec{P}_G$$

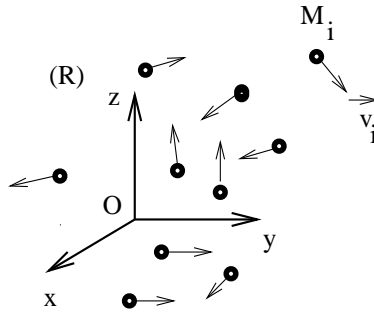


Figure 5.7

On appelle *référentiel du centre de masse C* le référentiel d'origine  $G$  et dont les axes restent fixes par rapport au référentiel galiléen  $R$ . Dans ce référentiel  $C$ , soient  $\vec{v}'_i$  les vecteurs vitesses respectifs des  $N$  particules. D'après la loi de composition des vitesses, on a

$$\vec{v}_i = \vec{V}_G + \vec{v}'_i$$

Dans  $C$ , le centre de masse est au repos et la quantité de mouvement totale de  $\Sigma$  y est donc nulle

$$\sum_{i=1}^N m_i \vec{v}'_i = M \vec{V}_G - \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i = \vec{0}$$

Comme l'énergie cinétique dans  $R$  de la  $i$ ème particule s'écrit

$$\frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^2 = \frac{1}{2} m_i \left( \vec{V}_G^2 + 2 \vec{V}_G \cdot \vec{v}'_i + \vec{v}'_i^2 \right)$$

et que

$$\sum_{i=1}^N m_i \vec{v}'_i = \vec{0}$$

on en déduit l'expression suivante de l'énergie cinétique totale de  $\Sigma$

$$\sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \vec{v}_i^2 = \frac{M}{2} \vec{V}_G^2 + 2 \vec{V}_G \cdot \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}'_i + \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \vec{v}'_i^2 = \frac{M}{2} \vec{V}_G^2 + \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \vec{v}'_i^2$$

L'interprétation de cette relation est la suivante. Le premier terme  $\frac{M}{2} \overrightarrow{V_G}^2$  apparaissant dans l'expression de l'énergie cinétique totale représente l'énergie cinétique du système  $\Sigma$ , considéré comme un tout. Il est associé au mouvement *global* de  $\Sigma$ . Quant au second terme  $\sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \overrightarrow{v'_i}^2$ , il représente un mouvement *interne* des particules à l'intérieur de  $\Sigma$ . L'énergie mécanique de  $\Sigma$  dans  $R$  s'écrit alors sous la forme

$$E = \frac{M}{2} \overrightarrow{V_G}^2 + \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \overrightarrow{v'_i}^2 + E_{p \text{ ext}} + E_{p \text{ int}}$$

où  $E_{p \text{ ext}}$  est une énergie potentielle due à une éventuelle interaction à distance de  $\Sigma$  avec un système qui lui est extérieur, et  $E_{p \text{ int}}$  est l'énergie potentielle décrivant les interactions de particules constituant  $\Sigma$ . On voit ainsi apparaître dans l'expression de l'énergie deux séries de termes. La première est

$$E_e = \frac{M}{2} \overrightarrow{V_G}^2 + E_{p \text{ ext}}$$

et caractérise un comportement global du système  $\Sigma$  vis-à-vis du monde qui lui est extérieur. C'est ce terme qui subsisterait seul si l'on supposait que  $\Sigma$  est sans structure.

La seconde série de termes

$$E_i = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \overrightarrow{v'_i}^2 + E_{p \text{ int}}$$

caractérise plutôt un comportement interne du système  $\Sigma$ . On note d'ailleurs que si le système  $\Sigma$  est *isolé*, sa quantité de mouvement totale reste constante et la vitesse  $\overrightarrow{V_G}$  de son centre de masse reste également constante. Le référentiel du centre de masse constitue alors lui-même un référentiel galiléen.

Comme l'énergie cinétique globale  $\frac{M}{2} \overrightarrow{V_G}^2$  reste de ce fait constante, les seuls transferts d'énergie possibles ont lieu entre l'énergie cinétique interne  $\sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \overrightarrow{v'_i}^2$  et l'énergie potentielle interne  $E_{p \text{ int}}$ .

Pour cette raison, la grandeur

$$U = E_i = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \overrightarrow{v'_i}^2 + E_{p \text{ int}}$$

est qualifiée d'*énergie interne* du système  $\Sigma$ . Lorsque le système  $\Sigma$  est *maintenu* en état de repos global dans  $R$  ( $\overrightarrow{V_G} = \overrightarrow{0}$ ), c'est l'énergie interne  $U$  qui subit des modifications lorsque  $\Sigma$  interagit avec le monde extérieur.

Le terme d'énergie potentielle dans l'énergie interne caractérise une tendance à l'établissement d'un certain *ordre* à l'intérieur de  $\Sigma$ , où l'énergie potentielle prendrait sa valeur minimum; le terme d'énergie cinétique interne relève quant à lui d'une agitation désordonnée, qui prend le nom d'agitation thermique lorsqu'on étudie des systèmes macroscopiques à très grand nombre de constituants.

## 5.2.2 Mouvement brownien

Le phénomène d'agitation thermique au sein d'un fluide fut observé pour la première fois au début du 19ème siècle (1821) par un naturaliste écossais du nom de Robert Brown. Brown avait déjà observé un mouvement aléatoire de grains de pollen en suspension dans l'eau et en avait conclu que longtemps après la mort d'une plante, ses cellules étaient toujours vivantes, puisqu'elles bougeaient encore! Cependant, lorsqu'il découvrit une goutte d'eau emprisonnée sans doute depuis des millions d'années dans un morceau de quartz venant d'un refroidissement de lave, il eut la surprise d'observer au microscope un grand nombre de particules minuscules animées de mouvements irréguliers et incessants. A l'évidence, son explication antérieure devenait caduque et il en conclut que ce phénomène

d'agitation devait avoir une origine plus physique que biologique, sans toutefois aller plus loin dans son raisonnement.

L'explication du phénomène, appelé *mouvement brownien* du nom de son découvreur, est maintenant bien connue : des grains de pollen en suspension dans un fluide sont soumis à des bombardements incessants par les molécules du fluide<sup>2</sup>. Cependant, la quantité de mouvement d'une molécule seule n'est jamais suffisamment importante pour donner un effet observable au microscope. En revanche, si un grand nombre de molécules frappent en même temps un grain de pollen d'un même côté, l'effet peut être plus sensible et on peut observer un déplacement brusque du grain de pollen.

Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, la théorie atomique n'avait qu'un statut provisoire et les atomes étaient souvent considérés comme un concept hypothétique commode pour décrire la matière. En 1905, Einstein proposa que l'étude du mouvement de particules en suspension dans un fluide devrait révéler l'existence des atomes, et ce, en toute ignorance du fait que ce phénomène avait été observé depuis fort longtemps, ce qu'il apprit seulement un peu plus tard. Il proposa une description probabiliste du phénomène et montra que son observation pourrait permettre de déterminer des grandeurs physiques importantes, comme la masse des atomes et le nombre d'Avogadro. L'hypothèse d'Einstein fut confirmée expérimentalement en 1909 par Jean Perrin, qui put déduire de ses observations une estimation du nombre d'Avogadro et démontra de façon irréfutable que les atomes étaient bel et bien une réalité physique.

### 5.2.3 Etats de la matière

La matière est constituée d'atomes, de molécules ou d'ions, qui sont les briques élémentaires à partir desquelles sont bâtis des ensembles plus importants, le ciment étant apporté par les interactions entre ces constituants. La matière peut nous apparaître sous différents états ou *phases* : l'état *solide*, l'état *liquide* et l'état *gazeux*. Les liquides et les gaz sont regroupés sous le terme de *fluides*. Une autre classification regroupe les liquides et les solides sous le terme de *matière condensée*, l'état gazeux étant qualifié de *matière diluée*.

L'état solide de la matière est généralement obtenu à *basse température*. L'agitation thermique des constituants y est relativement faible et le rôle prépondérant est joué par l'énergie potentielle d'interaction. Les constituants (molécules, atomes ou ions) sont très proches les uns des autres, à des distances comparables à leur dimension.

Dans l'état solide cristallisé, ils sont répartis régulièrement dans l'espace en formant des réseaux très ordonnés, chaque site occupé par un constituant représentant un minimum d'énergie potentielle. L'agitation thermique se caractérise par des oscillations des constituants autour de leur position d'équilibre moyenne, oscillations dont l'amplitude est petite par rapport aux distances qui les séparent.

Comme nous le verrons plus loin, la notion de *température* permet de caractériser et de quantifier l'agitation thermique à l'intérieur d'un corps.

Un apport d'énergie à un solide cristallisé peut conduire à une augmentation de l'agitation thermique interne et donc à une augmentation de sa température. Cet apport peut être suffisant pour détruire les liaisons du réseau cristallin. On observe alors le phénomène de *fusion* où le solide se transforme en liquide. On dit qu'il y a eu un changement de phase du corps étudié, ou encore une *transition de phase* de l'état solide vers l'état liquide.

On observe d'ailleurs que les transitions de phase qui conduisent vers un état de désordre plus important sont *endothermiques* (absorption d'énergie). Font partie de cette catégorie :

- ♣ le passage du solide au liquide, appelé *fusion* ;
- ♣ le passage du liquide au gaz, appelé *vaporisation* ;
- ♣ le passage direct du solide au gaz, appelé *sublimation*.

---

<sup>2</sup> <http://www.xena.ad/lcf/brownien/brownien.htm> ; <http://www-sop.inria.fr/mefisto/java/tutorial1/node25.html> ; <http://fr.encyclopedia.yahoo.com/articles/na/na.3520.p0.html>

Les transformations inverses font passer la matière vers des états plus ordonnés et sont *exothermiques* (dégagement d'énergie). Ce sont

- ♣ le passage du gaz au liquide, appelé *liquéfaction* (ou condensation liquide) ;
- ♣ le passage du liquide au solide, appelé *solidification* ;
- ♣ le passage du gaz au solide, appelé *condensation* (ou condensation solide).

L'état solide d'un corps donné peut d'ailleurs apparaître sous des formes cristallines différentes où les réseaux ont des symétries spatiales différentes. On parle alors de *variétés allotropiques* de l'état solide. C'est le cas de la plupart des corps (notamment de l'eau, du carbone, du fer, du soufre, de l'uranium). Les formes allotropiques d'un corps pur peuvent en outre posséder des propriétés physiques très différentes comme la couleur, la densité et même la toxicité. Au passage d'une variété à une autre correspond également une transition de phase.

### 5.2.4 But de la Thermodynamique

La Thermodynamique est la branche de la science qui étudie les systèmes macroscopiques, encore appelés *systèmes thermodynamiques*. Un système thermodynamique comporte par définition un très grand nombre de constituants, l'échelle pour ce nombre étant le nombre d'Avogadro<sup>3</sup>  $\mathcal{N} = 6,02 \cdot 10^{23}$ . A cause de l'énormité du nombre d'Avogadro, qui est une conséquence des très petites dimensions des constituants élémentaires, un corps de petite taille à notre échelle peut même être encore qualifié de système macroscopique. Par exemple, un volume d'air de  $(1\mu)^3 = 10^{-18} \text{ m}^3$ , pris dans les conditions normales de température et de pression contient encore 25 millions de molécules!

Pour de tels systèmes macroscopiques, il est totalement illusoire, et même inutile de vouloir en donner une description purement mécaniste et ce, pour plusieurs raisons.

La première est qu'il est impossible, au moins matériellement, d'écrire les quelque  $10^{23}$  équations du mouvement obtenues en appliquant la relation fondamentale de la Dynamique à chacun des constituants, et encore moins de les résoudre, à supposer en outre que l'on connaisse la loi d'interaction entre les constituants. Mais, même en imaginant que cela devienne possible avec des ordinateurs extrêmement puissants, disons, pour être large, en l'an 40000 de notre ère, nous ne pourrions faire aucune prédiction sur le comportement ultérieur du système parce qu'il nous manquerait les conditions initiales dont la connaissance est inabordable. Quand bien même une telle entreprise serait réalisable, l'information qui en résulterait serait pléthorique, difficilement exploitable, et par là même inutile, en dépit des énormes efforts déployés.

Cette impression de l'inutilité d'une description mécaniste détaillée est d'ailleurs confortée par l'observation cruciale suivante. La complexité même des systèmes macroscopiques étudiés fait apparaître de nouvelles propriétés simples, et l'expérience montre que la description de tels systèmes ne requiert généralement qu'un petit nombre de grandeurs physiques. Pour un fluide au repos par exemple, il suffit de connaître sa pression et son volume pour en caractériser complètement son état d'équilibre. Notons que ces propriétés caractérisent uniquement des systèmes macroscopiques ; elles perdent toute signification pour des systèmes comportant un très petit nombre de constituants<sup>4</sup>.

L'un des objectifs de la Thermodynamique est de fournir un cadre théorique adéquat tenant compte de cette constatation, en vue de prévoir les évolutions des systèmes macroscopiques et leurs échanges énergétiques sous toutes leurs formes, chaleur, travail, etc.

Historiquement, cette discipline s'est développée avant que ne s'impose la description atomique de la matière, notamment sous l'impulsion d'ingénieurs et de physiciens préoccupés d'augmenter l'efficacité des machines thermiques. La Thermodynamique est vraiment née à la suite des travaux de Sadi

<sup>3</sup>A noter qu'Avogadro ne connaissait nullement ce nombre qui porte son nom et qui ne fut mesuré de façon systématique qu'au début du 20ème siècle (1908-1911) par J. Perrin et R.A. Millikan ; il faut cependant noter que la première estimation du nombre de molécules contenues dans  $1 \text{ cm}^3$  de gaz dans les conditions normales fut évalué pour la première fois en 1865 par J. Loschmidt qui étudiait la diffusion des gaz et le libre parcours moyen des molécules.

<sup>4</sup>Y compris la taille des systèmes...

Carnot<sup>5</sup> portant sur la possibilité de transformer de la chaleur en énergie mécanique. Cette question était d'une grande importance pratique à l'époque (début du 19<sup>ème</sup> siècle) où l'on commençait à utiliser à grande échelle la combustion du charbon comme principale source énergétique des machines thermiques, avec en fait une consommation de charbon exorbitante non compensée par l'efficacité des machines. Il s'agissait donc de préoccupations d'ingénierie très matérielles, ayant pour objectif de remplacer les sources énergétiques animales ou éoliennes<sup>6</sup> par des machines plus puissantes, plus maniables et efficaces.

C'est ensuite, en s'appuyant sur des mesures de grandeurs facilement mesurables comme la température, la pression, le volume, la composition chimique, la conductivité électrique, et à partir de nombreuses observations expérimentales, que les physiciens de l'époque<sup>7</sup> sont parvenus à dégager les propriétés les plus générales des systèmes et à donner à la Thermodynamique son caractère scientifique, plutôt de caractère phénoménologique à ce moment-là. Certains grands principes de comportements macroscopiques de la matière furent alors établis, en dehors de toute interprétation microscopique des phénomènes. Ces principes sont les suivants.

- ♠ Le *principe zéro* de la Thermodynamique affirme l'existence d'une propriété interne à tout système thermodynamique, appelée *température*.
- ♠ Le *premier principe* de la Thermodynamique affirme l'existence d'une *énergie interne* pour tout système thermodynamique et permet de prévoir, par le principe de conservation de l'énergie et l'équivalence énergétique de la chaleur et du travail, les transferts d'énergie entre systèmes macroscopiques.
- ♠ Le *second principe* de la Thermodynamique est un principe d'évolution. Il prend en compte l'observation expérimentale que certains processus ne se déroulent que dans un sens bien déterminé, comme les transferts de chaleur par exemple.

Il fut ainsi possible de créer un cadre formel permettant de systématiser et de relier entre elles les propriétés macroscopiques de la matière dans un langage mathématique où toute déduction logique concernant l'évolution des systèmes s'articulait autour des principes.

C'est après les travaux de L. Boltzmann et la montée en puissance de l'atomisme que s'est imposée l'idée que l'on pouvait relier les propriétés macroscopiques de la matière au comportement de ses constituants élémentaires. Comme nous en avons déjà discuté, il est vain d'appréhender cette étude d'un point de vue purement mécaniste. L'apport fondamental de Boltzmann a été de donner une vision statistique des phénomènes permettant une meilleure compréhension théorique des principes de la Thermodynamique (notamment, le second principe) qui n'avaient été jusqu'alors formulés que sur la base de généralisations empiriques. C'est ainsi qu'est née la Thermodynamique que l'on a qualifiée de *statistique*, en opposition à la Thermodynamique dite *classique*, telle que cette dernière fut élaborée par Kelvin et Clausius. Cependant, les deux approches, approche classique et approche statistique ne s'excluent nullement. Bien au contraire, la Thermodynamique actuelle adopte encore, dans ses innombrables applications, ces deux points de vue complémentaires. Née historiquement de préoccupations très matérielles, la Thermodynamique est devenue de nos jours l'un des piliers de la science, dans ses deux aspects, fondamental et appliqué, qui sont à l'image des points de vue adoptés par Boltzmann et Carnot respectivement.

### 5.3 Théorie cinétique des gaz

La première idée de description microscopiques des fluides est en fait due à D. Bernoulli qui dès 1730, sans doute en connaisseur de la théorie des probabilités dont son oncle Jacques était l'un des principaux concepteurs<sup>8</sup>, faisait état d'une marche au hasard des molécules d'un gaz, avec chocs

<sup>5</sup> "Réflexions sur la puissance motrice du feu" (1824)

<sup>6</sup> <http://www.nordnet.fr/aspro/cla31.htm>

<sup>7</sup> Carnot, Joule, Kelvin, Clausius, Gibbs

<sup>8</sup> Les premières études mathématiques sur le "hasard" sont dues à J. Cardan (16<sup>ème</sup> siècle), mais l'acte de naissance "officiel" du calcul des probabilités est daté de 1654 avec la correspondance entre Pascal et Fermat à propos du problème des parties : <http://www.cict.fr/cict/personnel/stpierre/histoire/node6.html> ; il semble

entre molécules et les parois du récipient qui les contient. Ainsi, dans son ouvrage "Hydrodynamica" publié en 1738, il déclarait : "Les molécules gazeuses, en état d'agitation d'autant plus vive que la pression est élevée, heurtent les parois du récipient qui les contient ; la pression est le résultat de cette multitude de chocs". C'était la première ébauche de théorie cinétique des gaz. Ce n'est que dans la seconde moitié du 19ème siècle qu'apparaît, avec R.J.E. Clausius (1857), J. C. Maxwell (1860) et L. Boltzmann (1868), la première théorie cinétique quantitative<sup>9</sup>.

### 5.3.1 Le gaz parfait

Le gaz parfait est un gaz idéal. Il s'agit d'une assemblée d'un grand nombre  $N$  de constituants que nous appellerons molécules pour nous conformer à l'usage (mais ce peut être des atomes), que nous supposerons être identiques et sans interaction entre elles, sauf au moment des chocs qui ont pour seul résultat une modification de leurs trajectoires respectives. Chaque molécule se déplace en ligne droite jusqu'au choc suivant. Elle a ainsi un mouvement erratique, ayant la forme d'une ligne brisée (figure 8). Les chocs sont supposés être en nombre suffisamment important pour que l'on admette que, globalement, les vitesses des molécules peuvent prendre n'importe quelle orientation, avec une égale probabilité. Il en résulte que si l'on fait la moyenne du vecteur vitesse d'une molécule sur un laps de temps suffisamment long, cette moyenne doit être nulle. Cet état de désordre du gaz est aussi appelé *chaos moléculaire*.

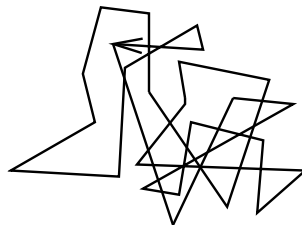


Figure 5.8

Les gaz très dilués, c'est-à-dire ayant de faibles densités, peuvent souvent être assimilés à des gaz parfaits.

### 5.3.2 Libre parcours moyen

Le libre parcours moyen d'une molécule dans un gaz est la distance moyenne que peut parcourir une molécule entre deux collisions<sup>10</sup>. Pour commencer, on peut se faire une idée préalable du volume moyen offert à chaque molécule. Soit  $V$  le volume du récipient contenant le gaz. Le nombre de molécules par unité de volume, ce qu'on appelle la *densité en nombre*, est donc

$$n = \frac{N}{V}$$

Si  $d^3$  est le volume cherché, on a bien sûr

$$nd^3 = 1$$

égalité qui exprime que dans ce volume on doit trouver une molécule. On en déduit la relation

$$d = \frac{1}{n^{1/3}}$$

cependant que Pascal n'ait jamais envisagé d'application statistique de sa "géométrie du hasard".

<sup>9</sup>Avant eux, J. Herapath (1820), J. J. Waterson (1843), J. P. Joule (1848) firent des ébauches de théorie cinétique des gaz qui restèrent quelque temps méconnues.

<sup>10</sup>Ce concept est dû à Clausius (1857).

Dans les conditions normales de température et de pression, la densité en nombre est de l'ordre de  $n \approx 2,5 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ . On en déduit  $d \approx 34 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ . Or, la taille d'une molécule est caractérisé par un rayon  $a$  de l'ordre de  $10^{-10} \text{ m}$ . Le rapport  $d/a$  est donc environ 34. Si l'on ramenait cette évaluation à l'échelle humaine, on trouverait qu'un individu devrait parcourir une trentaine de mètres pour entrer dans le domaine de son voisin. Cependant, après avoir atteint ce domaine, il n'est pas sûr de pouvoir y rencontrer réellement son voisin. Cette remarque suggère que le libre parcours moyen, qui est plutôt associé à une probabilité de rencontre, est sans doute plus grand que cette dimension  $d$ . Pour l'évaluer grossièrement, on a souvent recours à l'image suivante. Imaginons les molécules comme des sphères dures de rayon  $a$ . Deux molécules effectueront une collision si les lignes de vol respectives des centres des sphères qui les représentent sont à une distance l'une de l'autre inférieure au diamètre  $2a$ .

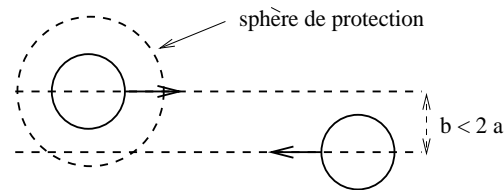


Figure 5.9

On peut ainsi attacher à chaque molécule une *sphère de protection* de rayon  $2a$ . Si le centre d'une autre molécule vient en contact avec cette sphère de protection, il y a collision. Imaginons alors toutes les sphères au repos, sauf une animée d'une vitesse égale à la vitesse moyenne  $v$  des molécules. Lors de son mouvement, la sphère de protection de la molécule mobile balaye pendant le laps de temps  $\Delta t$  un volume cylindrique dont la base est la section droite apparente  $\sigma = \pi(2a)^2$  et dont l'arête est  $v\Delta t$ , soit  $\mathcal{V} = \sigma v\Delta t$ . Ce volume contient  $\Delta N = n\mathcal{V}$  molécules, ce qui signifie que la molécule mobile aura subi  $\Delta N$  chocs pendant ce laps de temps. Elle aura parcouru en fait une distance égale au libre parcours moyen  $\ell$  si le nombre de chocs est égal à 1, c'est-à-dire si

$$\ell = v\Delta t = \frac{1}{n\sigma}$$

Ceci correspond d'ailleurs à une fréquence de chocs égale à

$$\nu = \frac{1}{\Delta t} = nv\sigma$$

La section droite  $\sigma$  de la sphère de protection est aussi appelée *section efficace*. Prenons  $a \approx 10^{-10} \text{ m}$ ,  $n \approx 2,5 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ . On trouve  $\ell \approx 3 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ , ce qui donne un rapport  $\ell/a \approx 3 \cdot 10^3$ . Transcrits à l'échelle humaine, ce rapport indiquerait qu'un individu ne rencontrerait un comparse, en moyenne, que tous les 5 km. Ceci justifie l'appellation de "matière diluée" pour un gaz : si l'on prenait une photo du gaz, on ne verrait que très peu de molécules très rapprochées allant effectuer une collision. Cependant, nous montrerons plus loin que la vitesse moyenne d'une molécule dans un gaz d'Hydrogène ( $\text{H}_2$ ) à 300 K est environ de 1,8 km/s. On trouve alors une fréquence de collision par molécule de l'ordre de  $6 \cdot 10^9/\text{s}$ , ce qui est gigantesque : les collisions, rares sur une photo sont en revanche très fréquentes dans le temps. Ceci justifie la vision de "chaos moléculaire" dans un gaz, et la mise en œuvre d'une approche probabiliste dans l'étude de ce phénomène. Un calcul plus complet du libre parcours moyen tenant compte du fait que les molécules sont en mouvement relatif confirme l'ordre de grandeur donné ci-dessus<sup>11</sup>.

### 5.3.3 Pression cinétique

La pression qu'un gaz exerce sur les parois du récipient qui le contient est le résultat des nombreux chocs que les molécules du gaz effectuent sur ces parois. Etudions tout d'abord le processus de

<sup>11</sup>D'après ce calcul, l'expression du libre parcours moyen donnée plus haut est simplement divisée par  $\sqrt{2}$ .

*collision élastique* d'une molécule sur une paroi. Cette paroi, initialement au repos, sera modélisée par une surface plane définissant le plan  $yOz$ , le plan  $xOz$  étant le plan défini par la normale en  $O$  à cette surface et le vecteur vitesse  $\vec{v}$  de la molécule avant le choc (voir figure). Le point  $O$  quant à lui représente le point d'impact de la molécule sur la paroi.

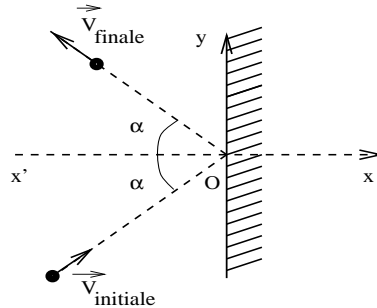


Figure 5.10

Comme la masse  $m$  de la molécule est de loin négligeable par rapport à celle de la paroi, on peut considérer la masse de la paroi comme étant infinie. Dans ces conditions, comme nous l'avons déjà signalé à propos des transferts d'énergie par collision, le transfert d'énergie cinétique à la paroi est complètement négligeable. En revanche, on ne peut négliger le transfert de quantité de mouvement à la paroi.

Soit  $\vec{v}'$  le vecteur vitesse de la molécule après la collision. La quantité de mouvement acquise par le mur lors de la collision est donc

$$\delta \vec{p}_v = m (\vec{v}' - \vec{v})$$

Lors de ce choc élastique, la réaction de la paroi est dirigée suivant la normale à la paroi. Il en résulte que la quantité de mouvement acquise par le mur ne peut qu'être orientée suivant la normale  $Ox$  et que

$$v'_y = v_y, \quad \text{et} \quad v'_z = v_z = 0$$

c'est-à-dire qu'il y a conservation des composantes de la vitesse de la molécule selon les directions parallèles à la paroi. Comme la molécule conserve son énergie cinétique (choc élastique)

$$E'_c = \frac{m}{2} (v_x'^2 + v_y'^2 + v_z'^2) = E_c = \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

la norme du vecteur vitesse est conservée, d'où l'on déduit que

$$v'_x = -v_x$$

Ainsi, la molécule rebondit sur la paroi comme un rayon lumineux est réfléchi par un miroir. Le transfert de quantité de mouvement est donc

$$\delta \vec{p}_v = -2mv_x \vec{i}$$

Cette variation de quantité de mouvement seule, qui est spectaculaire pour la molécule elle-même, a un effet dérisoire sur la paroi. En revanche, l'accumulation de ces effets du fait de très nombreuses collisions donne lieu au phénomène très sensible de pression.

Considérons alors l'action d'un jet moléculaire homocinétique sur la paroi. Ici, nous envisageons un flux de molécules ayant toutes la même vitesse initiale  $\vec{v}$  et subissant une collision avec la paroi. On les suppose aussi sans interaction. Evaluons le nombre  $\Delta N_v$  de molécules du jet venant frapper un



disque d'aire  $S$  autour de  $O$ , pendant le laps de temps  $\Delta t$  à partir d'une date prise comme origine  $t = 0$  (figure 5.11).

Il est évident que pendant cette durée seules les molécules qui étaient à une distance de la paroi inférieure à  $v_x \Delta t$  atteignent cette dernière. Le nombre cherché est donc le nombre de molécules qui étaient initialement contenues dans le volume cylindrique de forme oblique ayant pour base  $S$  et pour arête  $\|\vec{v}\| \Delta t$ . Ce volume a pour extension

$$\mathcal{V} = S v_x \Delta t$$

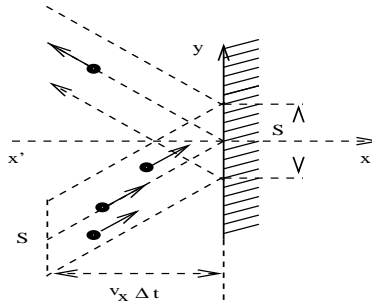


Figure 5.11

Notons  $n_v$  le nombre de molécules par unité de volume dans le jet moléculaire. On a donc

$$\Delta N_v = n_v \mathcal{V} = n_v S v_x \Delta t$$

La quantité de mouvement transférée à la paroi pendant ce laps de temps est ainsi

$$\Delta \vec{p}_v = \Delta N_v \delta \vec{p}_v = -2m n_v v_x^2 S \Delta t \vec{v}$$

Dans un gaz, les molécules n'ont pas toutes la même vitesse, ni en orientation, ni en norme. Pour ce qui est des orientations des vitesses, nous avons déjà signalé qu'elles sont toutes équiprobables. Par contre, les normes des vitesses ne sont pas distribuées de façon équiprobable. Si  $n$  est le nombre de molécules par unité de volume du gaz, les molécules ayant un vecteur vitesse  $\vec{v}$  sont dans la proportion  $n_v/n$ . Ayant pris une photo du gaz et y recherchant les molécules ayant un vecteur vitesse  $\vec{v}$ , ce nombre représente simplement la probabilité  $\mathcal{P}(\vec{v})$  d'en trouver.

Le transfert de quantité de mouvement dû aux molécules de vitesse initiale  $\vec{v}$ , et ayant une composante  $v_x$  positive puisqu'elles entrent en collision avec la paroi, peut donc être réécrit comme

$$\Delta \vec{p}_v = -2m n \mathcal{P}(\vec{v}) v_x^2 S \Delta t \vec{v}$$

avec  $v_x > 0$ .

L'effet total de toutes les molécules du gaz entrant en collision avec la paroi pendant  $\Delta t$  s'obtient en additionnant les effets correspondant à des vitesses initiales différentes

$$\Delta \vec{P} = \sum \Delta \vec{p}_v = -2m n S \Delta t \vec{v} \sum_{v_x > 0} \mathcal{P}(\vec{v}) v_x^2$$

Comme les diverses orientations des vitesses sont équiprobables, la probabilité  $\mathcal{P}(\vec{v})$  ne dépend en fait que de la norme du vecteur vitesse. On en déduit notamment que

$$\sum_{v_x > 0} \mathcal{P}(\vec{v}) v_x^2 = \frac{1}{2} \sum \mathcal{P}(\|\vec{v}\|) v_x^2$$

où dans la dernière somme la composante  $v_x$  peut prendre les deux signes, de façon équiprobable. Cette somme représente la valeur moyenne du carré de la composante  $v_x$  :

$$\langle v_x^2 \rangle = \sum \mathcal{P}(\|\vec{v}\|) v_x^2$$

et, du fait de l'équiprobabilité des orientations de la vitesse d'une molécule :

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \|\vec{v}\|^2 \rangle$$

Finalement, on obtient

$$\Delta \vec{P} = -m n S \Delta t \vec{i} \frac{1}{3} \langle \|\vec{v}\|^2 \rangle$$

ou encore, en introduisant l'énergie cinétique moyenne d'une molécule

$$\Delta \vec{P} = -n S \Delta t \vec{i} \frac{2}{3} \langle E_c \rangle$$

Or, d'après le principe fondamental de la Dynamique Classique, une variation ou un transfert de quantité de mouvement résulte de l'action d'une force, ce qui s'exprime par la relation fondamentale

$$\frac{d \vec{p}}{dt} = \vec{F}$$

On peut ainsi interpréter le transfert de quantité de mouvement depuis le gaz vers la paroi comme une force que le gaz exerce sur cette paroi. Cette force sera donc évaluée comme le rapport

$$\frac{\Delta \vec{P}}{\Delta t} = \vec{F}_{\text{gaz/paroi}} = -n S \vec{i} \frac{2}{3} \langle E_c \rangle$$

Cette force est orientée suivant la normale à la surface. La *pression* exercée par le gaz sur la paroi est le rapport

$$P = \frac{-\vec{F}_{\text{gaz/paroi}} \cdot \vec{i}}{S} = \frac{2}{3} n \langle E_c \rangle$$

C'est une grandeur scalaire, directement liée au phénomène d'agitation thermique par l'énergie cinétique moyenne d'une molécule et appelée *pression cinétique*. On voit ainsi que cette énergie cinétique moyenne apparaît comme une grandeur physique fondamentale pouvant être mesurée par une mesure de pression.

On peut relier l'énergie interne du gaz parfait à l'énergie cinétique moyenne. En effet, puisqu'on néglige les interactions intermoléculaires, l'énergie interne provient uniquement des énergies cinétiques des  $N$  molécules

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2$$

Or, lorsqu'on fait la somme à une date donnée des énergies cinétiques des molécules, cela revient à faire un calcul de moyenne :

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2$$

On a donc

$$U = N \langle E_c \rangle$$

On peut ainsi relier la pression d'un gaz parfait à son énergie interne

$$P = \frac{2N}{3V} \langle E_c \rangle = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$$

### 5.3.4 Température cinétique

La théorie cinétique des gaz permet de caractériser le degré d'agitation des molécules d'un gaz parfait par un paramètre  $T$ , appelé *température cinétique*, ou *température absolue*, au moyen de la relation<sup>12</sup>

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} kT$$

$k$  étant la *constante de Boltzmann*. Si le degré d'agitation est élevé, la température et aussi la pression sont élevées. Notons tout de suite que la relation ci-dessus définit la température absolue en degré Kelvin (K).

On est alors conduit à la relation suivante, liant la pression, le volume et la température absolue d'un gaz parfait :

$$PV = NkT$$

C'est la célèbre *équation d'état des gaz parfaits*.

Historiquement, l'étude des gaz a conduit pour des transformations particulières aux lois empiriques suivantes, plus ou moins bien vérifiées :

- ♣ Pour une transformation isotherme (c'est-à-dire à température constante) :

$$PV = \text{constante} : \text{Loi de BOYLE (1662) et MARIOTTE (1676)} \\ \text{(en 1702, G. Amontons précisa "à température constante")};$$

- ♣ Pour une transformation isobare (c'est-à-dire à pression constante) :

$$\frac{V}{T} = \text{constante} : \text{Loi de CHARLES (1787) et GAY-LUSSAC (1802)};$$

- ♣ Pour une transformation isochore (c'est-à-dire à volume constant) :

$$\frac{P}{T} = \text{constante} : \text{Loi de CHARLES.}$$

- ♣ "Des volumes égaux de différents gaz à même pression et même température contiennent le même nombre de molécules" : Loi d'AVOGADRO (1811) et AMPÈRE (1814).

La pression  $P$ , la température  $T$ , le volume  $V$  et le nombre  $N$  de molécules d'un gaz qui vérifie les lois précédentes doivent satisfaire l'équation d'état :

$$\frac{PV}{NT} = \text{constante.}$$

Le modèle du gaz parfait présenté ici permet de retrouver ces lois empiriques.

Notons ici une autre forme de l'équation d'état des gaz parfaits. Tout d'abord, la constante de Boltzmann est liée à la constante  $R$  des gaz parfaits et le nombre d'Avogadro  $\mathcal{N}$  par la relation

$$k = \frac{R}{\mathcal{N}}$$

Le *nombre de mole* du gaz est le rapport du nombre  $N$  de molécules présentes et du nombre d'Avogadro<sup>13</sup>

$$n_m = \frac{N}{\mathcal{N}}$$

C'est aussi le rapport de la masse  $m$  de gaz considérée à la *masse molaire*  $M$  de ce gaz :  $n_m = \frac{m}{M}$

Avec ces définitions, l'équation d'état prend la forme

$$P V = n_m R T$$

<sup>12</sup>C'est A. K. Kroenig qui dès 1856 propose d'interpréter la température absolue d'un gaz comme une mesure de l'énergie cinétique moyenne de ses molécules ; il est probable qu'il fut influencé par l'article de J. J. Waterson publié en 1851.

<sup>13</sup>Nous utilisons ici la notation  $n_m$  pour le nombre de moles afin de ne pas confondre ce nombre avec la densité moléculaire  $n$  introduite précédemment.

### 5.3.5 Energie interne d'un gaz parfait

L'énergie interne du gaz parfait prend une forme très simple en fonction de la température

$$U = \frac{3}{2} N k T$$

qui vérifie la *Loi de Joule* selon laquelle *l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température*. Il faut cependant noter que cette loi de Joule définit (en partie) le gaz parfait d'une façon plus générale que le modèle de la théorie cinétique.

Le facteur  $3/2$  dans l'expression de l'énergie interne est étroitement lié au nombre de *degrés de liberté* des molécules considérées. Un degré de liberté correspond à une possibilité particulière de mouvement des molécules. Jusqu'à présent, nous avons en fait supposé que les molécules n'avaient aucune structure particulière, ce qui est justifié uniquement dans le cas de molécules *monoatomiques* (cas de l'Argon, l'Hélium, le Néon...). De telles molécules ne disposent que de *trois* degrés de liberté, qui sont les trois possibilités indépendantes de déplacement dans l'espace. A chacun de ces degré de liberté correspond dans l'énergie cinétique de la molécule un terme tel que  $mv_x^2/2$ . Nous avons vu que l'équiprobabilité des orientations des vitesses conduit à écrire l'égalité des valeurs moyennes des carrés des composantes de la vitesse, ce qui conduit aux égalités

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v_y^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v_z^2 \right\rangle = \frac{1}{3} \langle E_c \rangle = \frac{1}{2} k T$$

On voit ainsi qu'à chaque degré de liberté est associé la même énergie moyenne  $\frac{1}{2} k T$ , par molécule. Ce résultat constitue le *théorème d'équipartition de l'énergie*. Comme il y a trois degrés de liberté pour une molécule monoatomique, on trouve une énergie moyenne égale à  $3 \frac{1}{2} k T$ , par molécule. Ceci peut être généralisé jusqu'à un certain point aux molécules polyatomiques. Pour une molécule diatomique par exemple ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ), en plus des trois degrés de liberté de translation globale de la molécule, nous devons tenir compte de deux autres degrés de liberté dû à la rotation de la molécule sur elle-même. Dans ce cas, l'énergie moyenne par molécule sera égale à  $5 \frac{1}{2} k T$ , et l'énergie interne du gaz sera égale à

$$U = \frac{5}{2} N k T$$