

COURS DE THERMODYNAMIQUE

Christian Carimalo

Chapitre 1

Introduction

1.1 But de la Thermodynamique

La Thermodynamique est la branche des sciences qui étudie les systèmes matériels *macroscopiques*, encore appelés *systèmes thermodynamiques*. Pour être qualifié de *thermodynamique*, un système doit comporter un très grand nombre de constituants¹, l'échelle pour ce nombre étant le nombre d'Avogadro² $\mathcal{N} = 6,02 \cdot 10^{23}$. Remarquons ici que du fait des très petites dimensions des constituants élémentaires, un corps de petite taille à notre échelle peut être encore considéré comme un système macroscopique. Ainsi, un volume d'air de dimension *mésoscopique*³ $(1\mu)^3 = 10^{-18} \text{ m}^3$, pris dans les conditions normales de température et de pression contient déjà environ 25 millions de molécules⁴ ! Par définition, une quantité de matière comportant un nombre de constituants égal au nombre d'Avogadro constitue une *mole* de la substance étudiée.

Pour de tels systèmes macroscopiques, il est totalement illusoire, et même inutile de vouloir en donner une description purement mécaniste et ce, pour les raisons suivantes⁵.

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 d'une mole, et encore moins de les résoudre, à supposer en outre que l'on connaisse la loi d'interaction entre ces constituants. Mais, même en imaginant que cela devienne possible avec des ordinateurs extrêmement puissants, disons, par prudence, 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 indispensables conditions initiales dont la connaissance est en fait inabordable. Quand bien même une telle entreprise serait réalisable, la pléthore d'informations obtenues serait difficilement exploitable, et par là même inutile, en dépit des énormes efforts déployés.

Cette impression de l'inutilité d'une description mécaniste aussi détaillée est d'ailleurs confortée par l'observation cruciale suivante. La complexité même des systèmes macroscopiques leur confère de nouvelles propriétés simples, et l'expérience montre que leur description, dans une étude *globale*, ne requiert généralement qu'un petit nombre de grandeurs physiques. Pour un fluide au repos par exemple, il suffit d'en connaître la pression et le volume qu'il occupe pour en caractériser complètement l'état d'équilibre, tel que nous le percevons à notre échelle. Insistons sur le fait que ces propriétés caractérisent uniquement des systèmes macroscopiques : elles perdent toute

1. Plus personne n'ignore maintenant que toute matière est formée de particules élémentaires.

2. 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 le nombre de molécules contenues dans 1 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. Dans certains ouvrages, le nombre d'Avogadro est noté N_A .

3. L'échelle mésoscopique est intermédiaire entre les deux échelles macroscopique et microscopique.

4. Parmi lesquelles, des molécule de Diazote N_2 , de Dioxygène O_2 , d'Argon, etc.

5. Nous nous limitons ici au point de vue de la mécanique classique.

signification pour des systèmes ne comportant qu'un très petit nombre de constituants⁶.

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 (y compris leurs possibles changements de phase) 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 Carnot⁷ portant sur la possibilité de transformer de la chaleur en énergie mécanique. Cette question était d'une grande importance pratique au début du 19^{ème} siècle, où l'on commençait à utiliser à grande échelle la combustion du charbon comme principale source énergétique des machines thermiques, en faisant une consommation exorbitante de ce combustible, non compensée par l'efficacité des machines. Il s'agissait donc de préoccupations très matérielles d'ingénierie, ayant pour objectif de remplacer les sources énergétiques anciennes, animales ou éoliennes⁸ 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'époque⁹ sont parvenus à dégager les propriétés les plus générales des systèmes et à donner à la Thermodynamique son caractère scientifique, plutôt 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 propre à tout système thermodynamique, appelée sa *température*.

♣ Le *premier principe* de la Thermodynamique affirme l'existence d'une *énergie interne* pour tout système thermodynamique et permet, par le principe de conservation de l'énergie et l'équivalence énergétique de la chaleur et du travail¹⁰, de prévoir 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 par exemple les transferts spontanés de chaleur.

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 il a été dit, 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 qui jusqu'alors n'avaient été formulés que sur la base de généralisations empiriques (notoirement, le second principe). 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 de nos jours l'un des

6. Y compris la taille des systèmes...

7. "Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance" (1824); réédité par les Editions J. Gabay, 1990.

8. <http://www.nordnet.fr/asppro/cla31.htm>

9. Carnot, Joule, Kelvin, Clausius, Gibbs.

10. J.R. Mayer, 1842; J.P. Joule, 1843.

pilliers 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.

1.2 Un aperçu d'une description microscopique : la Théorie cinétique des gaz

La première idée de description microscopique 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 concepteurs¹¹, faisait état d'une marche au hasard des molécules d'un gaz, avec chocs 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 quantitative¹².

1.2.1 Le gaz parfait

La théorie cinétique des gaz fait beaucoup appel au modèle du gaz parfait. C'est un gaz idéal supposé comporter un grand nombre N de constituants, que nous appellerons molécules pour simplifier (mais il peut s'agir d'atomes). Ces molécules sont envisagées comme des particules sans structure, identiques et sans interaction entre elles.

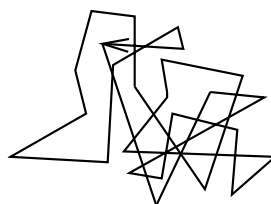


Figure 1.1

L'état de repos observé pour un gaz à notre échelle macroscopique ne signifie pas pour autant que ses molécules restent figées en des positions bien définies. Bien au contraire, celles-ci sont en agitation permanente, du fait des incessantes collisions qu'elles effectuent entre elles ou avec les parois du récipient contenant le gaz. Pour un gaz parfait, l'interaction entre deux molécules n'est effective que lorsque celles-ci sont quasiment en contact. Une collision, similaire à un choc, se produit alors et a pour seul résultat de modifier les trajectoires respectives des deux molécules¹³. Dans cette première approche, du phénomène, nous supposons que les molécules ne sont soumises à l'action d'aucun champ extérieur. D'un choc à l'autre, chaque molécule se déplace alors en ligne droite jusqu'au choc suivant qui change brusquement sa trajectoire. Elle effectue ainsi au cours du temps un mouvement erratique, ayant la forme d'une ligne brisée (figure 1.1). Les chocs sont suffisamment fréquents¹⁴ de sorte que, au cours du temps, les vitesses des molécules peuvent prendre n'importe quelle orientation, avec une égale probabilité. Il en résulte que si l'on

11. Les premières études mathématiques sur le "hasard" sont dues à J. Cardan (16ème 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 cependant que Pascal n'ait jamais envisagé d'application statistique de sa "géométrie du hasard".

12. Avant eux, J. Herapath (1820), J. J. Waterston (1843), J. P. Joule (1848) firent des ébauches de théorie cinétique des gaz qui restèrent quelque temps méconnues.

13. Bien entendu, il s'agit ici d'une vision simpliste du phénomène de diffusion des particules les unes avec les autres, qui est le résultat de leurs interactions à distance.

14. Nous évaluerons un peu plus loin la fréquence de ces collisions.

fait la moyenne du vecteur vitesse d'une molécule sur un laps de temps suffisamment long, cette moyenne doit être nulle¹⁵. Cet état de désordre du gaz à l'échelle microscopique est aussi appelé *chaos moléculaire*.

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

L'agitation incessante et irrégulière de particules en suspension dans fluide fut déjà observée au microscope par des naturalistes du 18^{ème} siècle et attribuée alors à l'activité "vitale" des "molécules organiques" constituant les êtres vivants. En 1827, Robert Brown, célèbre naturaliste écossais, observa lui aussi un tel mouvement aléatoire avec des grains de pollen en suspension dans l'eau, mais provenant aussi bien de plantes fraîches que de plantes desséchées conservées depuis près d'un siècle dans un herbier¹⁶. Suivant les conceptions vitalistes de l'époque¹⁷, il pensa alors avoir trouvé là lesdits constituants organiques élémentaires qu'il prévit devoir exister dans tout organisme, qu'il soit vivant ou mort. Cependant, il mit en doute cette interprétation après avoir observé la même agitation avec cette fois des particules *non organiques* en suspension, et conclut qu'il devait s'agir d'un phénomène plutôt physique que biologique, sans pouvoir en identifier la cause¹⁸. On peut considérer que l'apport de Brown fut d'avoir replacé le phénomène dans un cadre plus général que simplement biologique. Mais des décennies durant, l'importance de ces observations fut sous-estimée, bien qu'il y eût quelques tentatives d'explications, toutes démenties par l'expérience¹⁹, et bien que certains scientifiques en eussent soupçonné la véritable origine²⁰, sans pouvoir en donner une description convaincante, malgré les avancées de la théorie cinétique²¹.

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, qui révèlent l'agitation de ces dernières par le fait qu'ils donnent lieu à des transferts de quantité de mouvement²². Cependant, le transfert de quantité de mouvement d'une molécule seule vers un grain de pollen n'est jamais suffisamment important pour donner un effet observable au microscope. En revanche, si un grand nombre de molécules frappent en même temps le grain d'un même côté, l'effet peut être plus sensible et on peut observer un déplacement brusque de celui-ci.

Au début du 20^{ème} 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 aléatoire de particules en suspension dans un fluide devrait révéler l'existence des atomes, et ce, en toute ignorance du fait que le phénomène avait été observé depuis fort longtemps, ce qu'il apprit seulement un peu plus tard²³. Il proposa une description probabiliste du phénomène et montra que son observation pourrait permettre

15. Ce résultat n'est en fait possible que si le gaz considéré reste confiné dans une même région finie de l'espace dans le laboratoire d'étude, ce que l'on a supposé ici. Les chocs des molécules contre les parois du récipient jouent donc un rôle essentiel dans le phénomène.

16. R. Brown, *Edinburgh New Philosophical Journal*, 5 (1828) p. 358 ; *Annales des Sciences Naturelles* (Paris) 14 (1828) p. 341 ; *Froriep's Notizen aus dem Gebiete der Natur- und Heilkunde* 22 (1828) p. 161 ; *Oken's Isis* 21 (1828) p. 1006 ; *Philosophical Magazine* 4, (1828) p. 161 ; *Poggendorff's Annalen der Physik* 14 (1828) p. 294 ; "The Miscellaneous Botanical Works of Robert Brown", publié par R. Hardwicke, *Roy. Soc.*, vol. 1 (1866) p. 465.

17. Notamment celles de Georges Louis Leclerc, comte de Buffon.

18. Cette position fut notamment défendue par M. Faraday et D. Brewster.

19. R. Brown, "Additional remarks on active molecules", *Edinburgh Journal of Science*, 1 (1829) p. 314 ; *Annales des Sciences Naturelles* (Paris), 19 (1830) p. 104 ; *Edinburgh New Philosophical Journal* 8 (1830) p. 41 ; *Froriep's Notizen aus dem Gebiete der Natur- und Heilkunde* 25 (1829) p. 305 ; *Philosophical Magazine* 6 (1829) p. 161 ; *The miscellaneous botanical works of Robert Brown*, vol. 1, p. 479.

20. Comme J. Delsaulx, *Monthly Microscopic Journal*, 18 (1877) p. 1 ; L. Gouy, *C. R. Ac. Sc.* 109 (1889) p.102 ; *Journal de Physique*, 7 s.2 (1888) p. 561 ; H. Poincaré, "The principles of mathematical Physics", dans "Congress of Arts and Science", *Universal Exposition, St Louis, 1904*, vol. 1 pp. 604-622, Boston & New-York, Houghton, Mifflin & Co., 1905.

21. A cet égard, il est surprenant que Clausius, Maxwell et Boltzmann, concepteurs de cette théorie, n'aient apparemment rien écrit sur le sujet.

22. <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

23. A. Einstein, *Annalen der Physik* 17 (1905) p.549.

de déterminer des grandeurs physiques importantes, comme la masse des atomes et le nombre d'Avogadro. L'hypothèse d'Einstein fut confirmée expérimentalement en 1908 par Jean Perrin²⁴ 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.

1.2.2 Libre parcours moyen

Le libre parcours moyen d'une molécule dans un gaz est la distance moyenne qu'elle peut parcourir entre deux collisions successives²⁵. 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 devrait ne trouver qu'une molécule. On en déduit la relation

$$d = \frac{1}{n^{1/3}} \quad (1.1)$$

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 caractérisée par un rayon a de l'ordre de 10^{-10} m . Le rapport d/a est donc environ 34. Si l'on ramenait cette évaluation à l'échelle humaine, on trouverait qu'un individu de taille 1,7m devrait parcourir une trentaine de mètres pour rendre visite à un voisin immédiat. Cependant, après avoir atteint le domaine de ce dernier, il n'est pas assuré de le rencontrer réellement. 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 se dirigeant l'une vers l'autre effectueront une collision si les lignes de vol respectives des centres des sphères qui les représentent sont à une distance b l'une de l'autre²⁶ inférieure au diamètre $2a$.

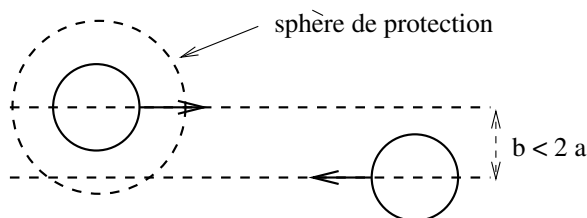


Figure 1.2

On peut ainsi attacher à chaque molécule une *sphère de protection* de rayon $2a$. Il n'y a collision que si le centre d'une autre molécule vient en contact avec cette sphère de protection. 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 Δt 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

24. J. Perrin, C. R. Ac. Sc. 146 (1908) p. 967.

25. Ce concept est dû à R. Clausius : Poggendorffer Annalen 100 (1857) p. 353; Poggendorffer Annalen 105 (1858) p. 239.

26. Cette distance b est appelée *paramètre d'impact*.

que la molécule mobile aura subi ΔN chocs pendant ce laps de temps. Elle aura parcouru en fait une distance égale au libre parcours moyen ℓ si le nombre de chocs est égal à 1, c'est-à-dire si

$$\ell = v\Delta t = \frac{1}{n\sigma} \quad (1.2)$$

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

$$\nu = \frac{1}{\Delta t} = nv\sigma \quad (1.3)$$

La section droite σ de la sphère de protection est aussi appelée *section efficace*. Prenons $a \approx 10^{-10}$ m, $n \approx 2,5 \cdot 10^{25}$ m⁻³. On trouve $\ell \approx 3 \cdot 10^{-7}$ m, ce qui donne un rapport $\ell/a \approx 3 \cdot 10^3$. Transcrit 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 (H₂) à 300 K est environ de 1,8 km/s (Voir le complément). On trouve alors une fréquence de collision par molécule de l'ordre de $6 \cdot 10^9$ /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-dessus²⁷.

1.3 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 *collision élastique* d'une molécule sur une paroi. Cette dernière, 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 1.3).

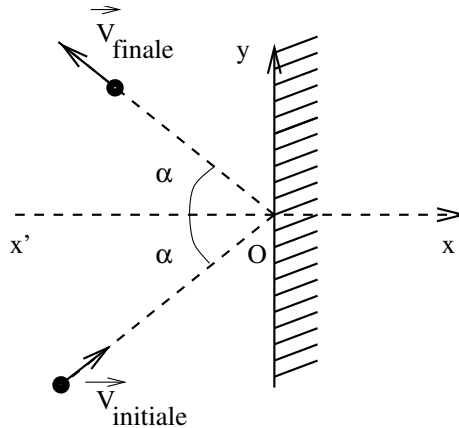


Figure 1.3

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, on montre que

²⁷. D'après ce calcul, l'expression du libre parcours moyen donnée plus haut est simplement divisée par $\sqrt{2}$.

le transfert d'énergie cinétique à la paroi est complètement négligeable. Par contre, 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 donc²⁸

$$\vec{\delta p} = m \left(\vec{v} - \vec{v}' \right) \quad (1.4)$$

Lors de ce choc élastique, la réaction de la paroi est dirigée suivant sa normale, \vec{Ox} sur la figure 1.3. Il en résulte que la quantité de mouvement acquise par le mur ne peut qu'être orientée suivant la normale 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)

$$E'_c = \frac{m}{2} (v'^2_x + v'^2_y + v'^2_z) = E_c = \frac{m}{2} (v^2_x + v^2_y + v^2_z)$$

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. La variation de sa quantité de mouvement est donc

$$-\vec{\delta p} = -2 m v_x \vec{i} \quad (1.5)$$

Le transfert de quantité de mouvement vers la paroi qui en résulte est certes spectaculaire pour la molécule elle-même, mais, s'il était seul, aurait un effet dérisoire sur la paroi. C'est en fait l'accumulation des effets dûs aux très nombreuses collisions de molécules sur la paroi qui donne lieu au phénomène très sensible de pression.

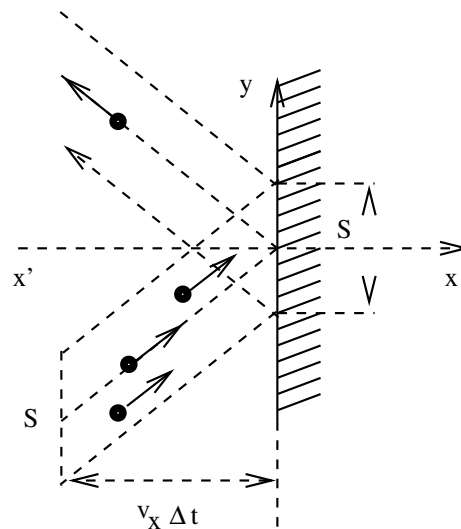


Figure 1.4

28. Il y a conservation de la quantité de mouvement totale.

Considérons alors l'action d'un jet moléculaire homocinéétique sur la paroi : nous envisageons ici 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 entre elles. Evaluons le nombre ΔN_v de molécules du jet venant frapper un disque d'aire S autour de O , pendant le laps de temps Δt à partir d'une date prise comme origine $t = 0$ (figure 1.4). 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

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

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

$$\vec{\Delta p} = \Delta N_v \vec{\delta p} = 2 m n_v v_x^2 S \Delta t \vec{i} \quad (1.6)$$

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} , cette proportion 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

$$\vec{\Delta p} = 2 m n \mathcal{P}(\vec{v}) v_x^2 S \Delta t \vec{i} \quad (1.7)$$

avec $v_x > 0$.

L'effet total de toutes les molécules du gaz entrant en collision avec la paroi pendant Δt s'obtient en additionnant les effets correspondant à des vitesses initiales différentes

$$\vec{\Delta P} = \sum \vec{\Delta p} = 2 m n S \Delta t \vec{i} \sum_{v_x > 0} \mathcal{P}(\vec{v}) v_x^2 \quad (1.8)$$

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

$$\sum_{v_x > 0} \mathcal{P}(\vec{v}) v_x^2 = \frac{1}{2} \sum \mathcal{P}(\|\vec{v}\|) v_x^2 \quad (1.9)$$

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 :

$$\langle v_x^2 \rangle = \sum \mathcal{P}(\|\vec{v}\|) v_x^2 \quad (1.10)$$

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

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \|\vec{v}\|^2 \rangle \quad (1.11)$$

Finalement, on obtient

$$\vec{\Delta P} = m n S \Delta t \vec{i} \frac{1}{3} \langle \|\vec{v}\|^2 \rangle \quad (1.12)$$

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

$$\overrightarrow{\Delta P} = n S \Delta t \overrightarrow{v} \frac{2}{3} \langle E_c \rangle \quad (1.13)$$

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

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

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

$$\frac{\overrightarrow{\Delta P}}{\Delta t} = \overrightarrow{F}_{\text{gaz/paroi}} = n S \overrightarrow{v} \frac{2}{3} \langle E_c \rangle \quad (1.14)$$

et est donc orientée suivant la normale à la surface. La *pression* exercée par le gaz sur la paroi est le rapport²⁹

$$P = \frac{\overrightarrow{F}_{\text{gaz/paroi}} \cdot \overrightarrow{v}}{S} = \frac{2}{3} n \langle E_c \rangle \quad (1.15)$$

C'est une grandeur scalaire, appelée *pression cinétique* car directement reliée au phénomène d'agitation thermique par l'énergie cinétique moyenne d'une molécule. On voit ainsi que cette énergie cinétique moyenne, qui apparaît comme une grandeur physique fondamentale, est accessible par une mesure de pression.

On peut relier l'énergie interne du gaz parfait à l'énergie cinétique moyenne³⁰. En effet, puisqu'on néglige les interactions intermoléculaires, l'énergie interne provient uniquement des énergies cinétiques des N molécules

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 \quad (1.16)$$

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

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 \quad (1.17)$$

On a donc

$$U = N \langle E_c \rangle \quad (1.18)$$

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

$$P = \frac{2N}{3V} \langle E_c \rangle = \frac{2U}{3V} \quad (1.19)$$

29. L'unité S.I. de pression est le *Pascal* (Pa), équivalant à 1 Newton par mètre carré. La pression atmosphérique standard vaut approximativement 10^5 Pa.

30. Nous reviendrons plus loin sur la définition précise de l'énergie interne.

1.4 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 ³¹

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (1.20)$$

k_B étant la *constante de Boltzmann* ³². 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 :

$$PV = N k_B T \quad (1.21)$$

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 ³³ et le nombre d'Avogadro \mathcal{N} par la relation

31. 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. Waterston publié en 1851.

32. $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$.

33. $R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$.

$$k_B = \frac{R}{\mathcal{N}} \quad (1.22)$$

Le *nombre de mole* du gaz est le rapport du nombre N de molécules présentes et du nombre d'Avogadro³⁴

$$n_m = \frac{N}{\mathcal{N}} \quad (1.23)$$

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

$$P V = n_m R T \quad (1.24)$$

1.5 Energie interne d'un gaz parfait

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

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \quad (1.25)$$

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, de l'Hélium, du 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 degrés de liberté correspond dans l'énergie cinétique de la molécule un terme tel que $m v_x^2/2$. 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

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v_y^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v_z^2 \right\rangle = \frac{1}{3} \langle E_c \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (1.26)$$

On voit ainsi qu'à chaque degré de liberté est associé la même énergie moyenne $\frac{1}{2} k_B T$, par molécule. Ce résultat constitue le *théorème d'équipartition de l'énergie*³⁵. Comme il y a trois degrés de liberté pour une molécule monoatomique, on trouve une énergie moyenne égale à $3 \frac{1}{2} k_B T$, 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 $5 \frac{1}{2} k_B T$, et l'énergie interne du gaz sera égale à

34. Nous utilisons ici la notation n_m pour le nombre de moles afin de ne pas confondre celui-ci avec la densité moléculaire n introduite précédemment.

35. Le principe d'équipartition de l'énergie cinétique est apparu en 1843 dans un mémoire de J. J. Waterston, qui ne fut connu qu'à partir de 1851. En 1878, J. C. Maxwell en donna une formulation plus précise.

$$U = \frac{5}{2} N k_B T \quad (1.27)$$

Le lecteur perspicace aura certainement été surpris par le fait que nous ne comptons que 5 degrés de liberté pour la molécule diatomique, alors que celle-ci, constituée de deux atomes potentiellement munis de 3 degrés de liberté, devrait en avoir 6. En fait, dans l'évaluation précédente, nous avons implicitement supposé que la liaison entre les deux atomes était rigide, ce qui supprime 1 degré de liberté.

Il est néanmoins possible d'exciter ce degré de liberté en augmentant la température du gaz, ce qui accroît l'agitation de ses molécules. Par le jeu des collisions, une molécule voit en moyenne son énergie augmenter, une partie de l'énergie acquise pouvant se retrouver sous forme d'énergie de vibration de la liaison. L'énergie correspondant à cette vibration comprend une partie sous forme d'énergie cinétique et une partie sous forme d'énergie potentielle, chacune donnant une contribution moyenne égale à $k_B T/2$ ³⁶. A plus haute température, l'énergie interne du gaz parfait diatomique devrait donc prendre la forme

$$U = \frac{7}{2} N k_B T \quad (1.28)$$

En outre, supposant une structure *linéaire* de la molécule, nous n'avons pas pris en compte une éventuelle rotation autour de l'axe de la liaison. Il est vrai que pour ce type de molécules, le moment d'inertie autour de cet axe est très faible et il faudrait des températures extrêmement élevées pour exciter ce dernier degré de liberté, mais alors la structure moléculaire pourrait de toute façon être détruite. On peut donc ne pas en tenir compte.

Une molécule comprenant A atomes possède $3A$ degrés de liberté qui se divisent en 3 degrés de liberté de translation et 3 degrés de liberté de rotation de la molécule, prise dans son ensemble. Il reste donc $3A - 6$ degrés de liberté de vibrations internes. Si la molécule est linéaire, ce nombre tombe à $3A - 5$. Si tous les degrés de liberté étaient excités, l'énergie moyenne d'une molécule devrait donc être égale à

$$\langle E \rangle = 6 \frac{1}{2} k_B T + (3A - 6) k_B T = (3A - 3) k_B T \quad (1.29)$$

ou

$$\langle E \rangle = 5 \frac{1}{2} k_B T + (3A - 5) k_B T = (3A - \frac{5}{2}) k_B T \quad (1.30)$$

si la molécule est linéaire. Ainsi, le principe d'équipartition de l'énergie doit-il être appliqué avec prudence, sachant que certains degrés de liberté peuvent être "gelés" à certaines températures. Finalement, il s'est avéré que l'ouverture progressive des degrés de liberté, depuis les très basses températures jusqu'aux plus hautes températures envisageables pour le système étudié, ne peut se décrire correctement que dans le cadre des *statistiques quantiques*.

36. En admettant que l'énergie potentielle puisse être représentée sous la forme $E_p = \frac{K}{2}(\ell - \ell_0)^2$, avec $K > 0$ et où $x = \ell - \ell_0$ est l'écart de la distance interatomique ℓ par rapport à sa valeur ℓ_0 à l'équilibre, c'est-à-dire, lorsque la vibration est "gelée".

1.6 Complément : loi de distribution des vitesses de Maxwell

Dans le calcul de la pression cinétique, nous avons parlé de loi de probabilité sur les composantes des vitesses des particules, sans expliciter sa forme car les résultats établis n'en dépendaient pas de façon cruciale. Nous établissons ci-après la loi de distribution que Maxwell découvrit en 1860³⁷, sur la base d'arguments très généraux.

L'équilibre d'un gaz est caractérisé par une certaine loi de distribution des vitesses des particules, d'origine statistique. Pour l'établir, Maxwell a considéré un espace symbolique, appelé *espace des vitesses*, en faisant abstraction des positions des particules du gaz dans l'espace physique. Cet espace des vitesses est repéré au moyen d'un trièdre trirectangle ayant une origine conventionnelle O et sur les trois axes Ox, Oy, Oz duquel sont respectivement portées les composantes v_x, v_y et v_z du vecteur vitesse d'une particule. La position dans cet espace de l'extrémité M de ce vecteur vitesse définit l'état de la particule du point de vue des vitesses. La loi de distribution des vitesses caractérise la répartition des points M de l'ensemble des particules du gaz. Si, du fait de l'agitation thermique la position et la vitesse d'une particule varient constamment, la loi de distribution est cependant invariable au cours du temps : il y aura toujours le même nombre de points représentatifs M dans une région donnée de l'espace des vitesses. Soit alors autour d'un point M de coordonnées v_x, v_y et v_z un parallélépipède rectangle infinitésimal de côtés dv_x, dv_y et dv_z . Pour une date quelconque, soit dN le nombre (infinitésimal) de particules dont les extrémités de leurs vecteurs vitesses se trouvent dans ce parallélépipède. La densité $n(v_x, v_y, v_z)$ de points représentatifs des vitesses sera définie par

$$n(v_x, v_y, v_z) = \frac{dN}{dv_x dv_y dv_z}$$

et si N est le nombre total de particules du gaz, le rapport

$$F(v_x, v_y, v_z) = \frac{1}{N} n(v_x, v_y, v_z)$$

peut servir à définir une loi de probabilité dans l'espace des vitesses. Plus précisément, la probabilité qu'une particule ait un vecteur vitesse dont les composantes sont comprises, respectivement, entre v_x et $v_x + dv_x$, entre v_y et $v_y + dv_y$ et entre v_z et $v_z + dv_z$ est

$$F(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

On vérifie sans peine que cette loi de probabilité continue est bien normalisée, puisque

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z F(v_x, v_y, v_z) &= \\ \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z n(v_x, v_y, v_z) &= \\ = \frac{N}{N} = 1 & \end{aligned}$$

L'établissement de la forme de la fonction $F(v_x, v_y, v_z)$ repose sur les deux hypothèses fondamentales suivantes, valables uniquement à l'équilibre thermodynamique :

- ♣ les répartitions des différentes composantes des vitesses sont indépendantes ;
- ♣ la loi de répartition des vitesses est isotrope.

La première des hypothèses conduit à admettre que la fonction $F(v_x, v_y, v_z)$ se présente comme le produit de trois fonctions f_1, f_2 et f_3 dont chacune ne dépend que d'une composante de vitesse donnée :

^{37.} et dont il donna une démonstration plus rigoureuse en 1867.

$$F(v_x, v_y, v_z) = f_1(v_x) f_2(v_y) f_3(v_z)$$

La seconde affirme que toutes les directions dans l'espace des vitesses autour de l'origine O sont équivalentes. Il en résulte d'une part que la fonction F doit avoir la symétrie sphérique et s'exprime en fait comme une fonction du module v du vecteur vitesse, ou encore de son carré :

$$F(v_x, v_y, v_z) = \phi(v^2)$$

avec

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

et que, d'autre part, les fonctions f_1 , f_2 et f_3 doivent être identiques à une même forme f

$$f_1(v_x) = f(v_x), \quad f_2(v_y) = f(v_y), \quad f_3(v_z) = f(v_z)$$

Ces deux hypothèses suffisent pour déterminer la forme générale de la fonction F . En effet, on a par exemple

$$\frac{1}{F} \frac{\partial F}{\partial v_x} = \frac{f'(v_x)}{f(v_x)} = 2v_x \frac{\phi'(v^2)}{\phi(v^2)}$$

où f' est la dérivée première de f et ϕ' celle de ϕ . On en déduit

$$\frac{\phi'(v^2)}{\phi(v^2)} = \frac{1}{2v_x} \frac{f'(v_x)}{f(v_x)} = \frac{1}{2v_y} \frac{f'(v_y)}{f(v_y)} = \frac{1}{2v_z} \frac{f'(v_z)}{f(v_z)}$$

Or, un terme tel que

$$\frac{1}{2v_x} \frac{f'(v_x)}{f(v_x)}$$

ne dépend que de la variable v_x . Il ne peut s'identifier au terme

$$\frac{1}{2v_y} \frac{f'(v_y)}{f(v_y)}$$

qui lui ne dépend que de la variable v_y , que s'il est finalement indépendant de v_x , sinon les répartitions des différentes composantes de vitesse ne seraient pas indépendantes. On est donc conduit à écrire

$$\frac{\phi'(v^2)}{\phi(v^2)} = \frac{1}{2v_x} \frac{f'(v_x)}{f(v_x)} = \frac{1}{2v_y} \frac{f'(v_y)}{f(v_y)} = \frac{1}{2v_z} \frac{f'(v_z)}{f(v_z)} = \text{constante} = \lambda$$

d'où, après intégration,

$$f(u) = A \exp \lambda u^2$$

où u est l'une quelconque des composantes de la vitesse et A une constante ; puis

$$\phi(v^2) = A^3 \exp \lambda v^2$$

La loi de probabilité ne peut donner plus de poids aux grandes vitesses. On doit donc imposer au paramètre λ d'être négatif³⁸. Posons donc $\lambda = -a$ où a est positif. Les constantes A et a sont corrélées par la condition de normalisation rappelée plus haut :

³⁸. A ce propos, rappelons que la théorie de la relativité impose aux vitesses d'être inférieures à la vitesse c de la lumière dans le vide et que de ce fait les limites que nous donnons aux vitesses devraient être $\pm c$ plutôt que $\pm\infty$. Cependant, la théorie présentée ici prévoit que la proportion des particules de vitesse supérieure à c est si négligeable que l'on peut conserver des limites infinies.

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z F(v_x, v_y, v_z) &= \\ \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_y) dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_z) dv_z &= \\ A^3 \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \exp -au^2 du \right)^3 &= 1 \end{aligned}$$

et comme

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp -au^2 du = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

il vient

$$A = \sqrt{\frac{a}{\pi}}$$

d'où la densité de probabilité

$$F(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \exp -a(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

Cette loi nous permet de calculer les moyennes de grandeurs dépendant de la vitesse, et au premier chef, l'énergie cinétique moyenne d'une particule. Cette moyenne est définie comme

$$\langle E_c \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \frac{1}{2} m v^2 F(v_x, v_y, v_z)$$

Il vient

$$\begin{aligned} \langle E_c \rangle &= \frac{m}{2} A^3 \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z v^2 \exp -av^2 = \\ -\frac{m}{2} A^3 \frac{d}{da} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \exp -av^2 &= -\frac{m}{2} A^3 \frac{d}{da} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{3/2} \end{aligned}$$

soit

$$\langle E_c \rangle = \frac{m}{2} A^3 \frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{3/2} \frac{1}{a} = \frac{3}{2} \frac{m}{2} \frac{1}{a}$$

Or, nous avons précédemment défini la température cinétique par la relation

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Ceci nous permet de relier le paramètre a à cette température :

$$\boxed{a = \frac{m}{2k_B T}} \tag{1.31}$$

La loi de distribution de Maxwell s'écrit ainsi sous la forme

$$F(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp -\frac{mv^2}{2k_B T}$$

Notons que l'on peut déduire de cette expression la loi de distribution sur une composante de vitesse. Celle-ci est obtenue par intégration de la loi de probabilité générale sur les deux autres composantes de la vitesse. Pour ce qui concerne la loi de distribution de la composante v_x , son expression est simplement

$$f(v_x) dv_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp -\frac{mv_x^2}{2k_B T} dv_x$$

A partir de ces lois, on démontre aussi sans difficulté le théorème d'équipartition de l'énergie cinétique³⁹.

D'après ce qui précède, la *vitesse quadratique moyenne*, définie comme

$$v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

a donc pour expression

$$\boxed{v^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}} \quad (1.32)$$

M étant la masse molaire du gaz étudié. On montre que la *vitesse moyenne*, moyenne de la norme de la vitesse, est

$$\boxed{u = \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}} \quad (1.33)$$

Elle diffère peu de la vitesse quadratique moyenne. Ainsi, on trouve que pour le gaz hydrogène pris à 300 K (dihydrogène H_2), la vitesse moyenne de ses molécules est voisine de 2 km/s⁴⁰.

39. A faire chez soi.

40. Ordre de grandeur à retenir.