

Troisième partie

**Théorie cinétique et
introduction à la
thermodynamique**

Introduction

La thermodynamique est étymologiquement la science qui traite des relations entre les phénomènes thermiques et dynamiques. Lorsque nous avons introduit l'agitation thermique au paragraphe 1.4, nous entrons déjà dans le champ de la thermodynamique. En réalité le domaine d'application de la thermodynamique est beaucoup plus vaste. La thermodynamique concerne des sujets aussi différents que les moteurs à explosion, la thermochimie, le rayonnement d'une étoile, la montée de la sève dans les plantes ou les phénomènes de transport à travers une membrane cellulaire.

De façon générale, la thermodynamique concerne les systèmes macroscopiques qui contiennent un nombre élevé de particules : par exemple les gaz parfaits que nous étudions aux chapitres 7 et 8.

Lorsqu'à l'échelle macroscopique de tels systèmes ont cessé d'évoluer ou lorsqu'ils évoluent lentement on peut les décrire par des "*variables d'état*" : la pression et la température d'un gaz par exemple.

Les variables d'état sont choisies de telle sorte que leur connaissance détermine complètement l'état du système. Il y a en général plusieurs ensemble de variable d'état possibles. Ayant choisi une fois pour toutes un jeu de variables d'état, toute grandeur macroscopique associée au système en équilibre (qui a cessé d'évoluer), apparaît comme une fonction de ces variables. C'est une "*fonction d'état*". **La valeur d'une telle fonction ne dépend que de l'état considéré et non de la façon dont on a obtenu cet état.**

Nous sommes appelé à considérer les variations de diverses grandeurs. Si G est une fonction d'état sa variation sera notée dG . Si G n'est pas une fonction d'état ou si nous ignorons si c'est une fonction d'état, sa variation sera notée δG .

Nous verrons, dans le cas des gaz, comment les variables macroscopiques se construisent à partir des descriptions microscopiques. Nous montrerons pourquoi un système en perpétuelle évolution à l'échelle atomique semble ne pas évoluer à l'échelle macroscopique (cf. les fluctuations de densité page 72).

La thermodynamique repose sur quatre principes([†]), qu'aucune raison expérimentale ne permet de mettre en doute aujourd'hui.

Le principe zéro de la thermodynamique postule que deux systèmes en équilibre thermodynamique avec un même système sont en équilibre entre eux.

Nous ne discuterons pas ce principe parce que nous l'utilisons si souvent qu'il en est devenu familier.

Le premier principe postule que l'énergie interne d'un système thermodynamique, U , est une fonction d'état.

L'étude du premier principe est l'objet du chapitre 10.

A l'échelle atomique, l'état de tout système physique est sans cesse modifié par l'agitation thermique : la position et la vitesse des molécules changent avec le temps, en chaque point la densité moléculaire fluctue, etc. Ce désordre microscopique peut cependant conduire à un état macroscopique apparemment bien défini.

Le second principe exprime l'idée que les équilibres macroscopiques sont des équilibres statistiques correspondant aux configurations microscopiques les plus probables.

[†]Un principe ne se démontre pas. C'est généralement l'expression d'une propriété dont les conséquences sont très bien vérifiées expérimentalement. Les théories physiques sont construites sur un petit nombre de principes : principe fondamental de la dynamique, principe d'équivalence, principes de la thermodynamique, etc.

Ce principe d'une très grande portée a de multiples applications, aux sciences de la vie en particulier, il fait l'objet d'une unité d'enseignement spécifique.

Le troisième principe affirme qu'au zéro absolu le désordre microscopique a disparu, ou est réduit au minimum possible (voir la note page 10).

Chapitre 6

OUTILS DE DESCRIPTION STATISTIQUE

Un point matériel ou un solide est un système physique décrit par un petit nombre de paramètres dépendant éventuellement du temps (la position par exemple). La situation est bien différente si nous considérons un gaz formé de molécules considérées comme ponctuelles. La position d'une molécule est décrite par trois coordonnées seulement mais le nombre de molécules est très grand, par conséquent le nombre total de paramètres est élevé. Pour une mole de gaz le nombre de coordonnées de position est $3N_{\text{Av}}$, où N_{Av} est le nombre d'Avogadro. Ce nombre est si grand ($N_{\text{Av}} \simeq 6 \cdot 10^{23}$) qu'il n'est pas envisageable d'étudier l'évolution de chaque coordonnée de chacune des molécules. Il faut utiliser des moyens de description statistiques : c'est le but de la théorie cinétique des gaz dont l'intention est de mettre en évidence l'origine microscopique et la nature de grandeurs macroscopiques comme la pression et la température.

Dans ce chapitre, les résultats à retenir sont peu nombreux, le plus souvent de nature qualitative ; ce sont les définitions et les quelques résultats encadrés ou soulignés par l'utilisation de caractères gras ou italiques. Pour autant ce chapitre n'est pas facile à ceux qui n'ont jamais étudié les statistiques. Les notions introduites demandent un effort certain pour en assimiler la signification et la portée. Une fois surmontées ces difficultés, c'est une toute nouvelle perception du monde physique qui apparaît. C'est cette perception qu'il faut développer ici et ne s'attacher aux démonstrations que dans la mesure où elles permettent de progresser dans ce sens.

Ce chapitre n'est pas au coeur du programme de physique mais il est indispensable d'en avoir assimilé le contenu pour accéder à la théorie cinétique et plus généralement à la physique statistique, sujet fort important que l'on retrouve présent dans plusieurs unités d'enseignement tant en licence qu'en master.

Avant d'entreprendre l'étude de ce chapitre, il est suggéré de relire le chapitre 4 du fascicule *Introduction, rappels et compléments*.

6.1 Répartition des molécules dans l'espace

Un gaz étant contenu dans un récipient, la position de ses molécules est grossièrement déterminée par le volume occupé par le récipient dans l'espace. Dans ce volume, nous souhaiterions connaître à chaque instant, la position de chaque molécule avec précision mais c'est infaisable car les molécules sont trop nombreuses.

Pour décrire le gaz, nous devons changer d'échelle et passer de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique.

Dans les conditions normales[†], un millimètre cube de gaz peut être considéré comme un volume infinitésimal ; il contient cependant un très grand nombre de molécules ($2,7 \cdot 10^{16}$). A chaque instant les molécules sont donc très proches les unes des autres si bien que la répartition de matière peut être considérée comme continue à l'échelle du millimètre.

[†]Pour la définition des conditions normales, voir la note page 8.

Considérons un point A et un volume infinitésimal ΔV , contenant le point A . On définit la densité moléculaire en A ou "**concentration moléculaire**", η , comme le rapport du nombre de molécules ΔN contenues dans le volume infinitésimal, au volume ΔV qui contient ces molécules : $\eta = \Delta N / \Delta V$. Cette quantité s'exprime en "molécules m^{-3} " ou m^{-3} . La concentration moléculaire dépend en général du temps et des coordonnées du point A considéré. A l'échelle macroscopique c'est une fonction continue et dérivable de ces coordonnées et du temps.

La masse d'une molécule étant m , on définit la masse volumique ρ : $\rho := m\eta$ (en kg m^{-3}).

Pour décrire la répartition des molécules dans l'espace on ne cherche pas à déterminer leur position mais plutôt à connaître la valeur de ρ en chaque point, à chaque instant.

Pour éviter la présence de nombres trop grands dans les expressions numériques, on définit la "**concentration molaire**" $[C] = \eta / N_{\text{Av}}$ où N_{Av} est le nombre d'Avogadro. Les concentrations molaires s'expriment en mol m^{-3} (ou m^{-3}). La masse volumique est alors $\rho = M [C]$ où M est la masse molaire du gaz.

Attention ! Ne pas confondre "concentration moléculaire" et "concentration molaire".

6.2 Distribution des vitesses et des énergies

6.2.1 Distribution des vitesses.

La vitesse d'une molécule est déterminée par ses trois composantes v_x , v_y et v_z sur trois axes orthonormés choisis une fois pour toutes. Considérons la composante v_x de la vitesse.

Ici encore il n'est pas envisageable de connaître v_x pour chacune des molécules. On cherche plutôt à déterminer la "**fonction de répartition**" de v_x . Cette fonction $F(u)$ est définie comme la proportion de molécules dont la vitesse v_x est inférieure ou égale à u .

Considérons par exemple quatre molécules de vitesse $v_x = \{v, 2v, 2v, 4v\}$. La fonction de répartition est représentée sur la figure 6.1 a). C'est une fonction en escalier dont les discontinuités sont $1/4$ (deux fois) et $1/2$ (une fois). En réalité deux molécules n'ont jamais exactement la même vitesse et les discontinuités de la courbe en escalier sont toujours de $1/n$ où n est le nombre de molécules du gaz. A l'échelle macroscopique, n étant très élevé, les discontinuités sont très petites devant l'unité, de telle sorte que la fonction de répartition peut être considérée comme continue (cf fig. 6.1 b)

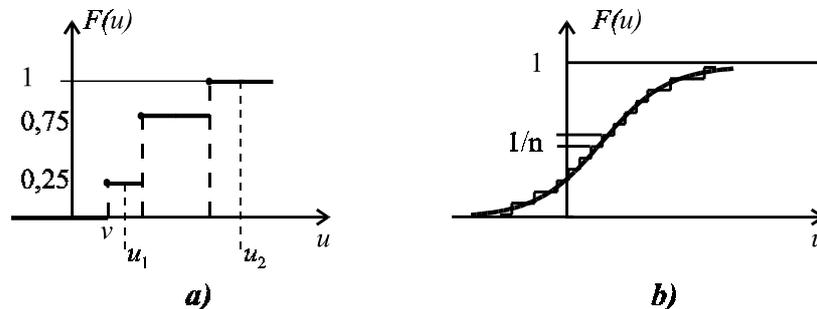


fig. 6.1 : Fonctions de répartition.

Compte tenu de la définition de $F(u)$, la proportion de molécules telles que $v_x \in]u_1, u_2]$ est alors $F(u_2) - F(u_1)$ (c'est 0,75 dans le cas envisagé, fig. 6.1 a)

Dans le cas où F peut être assimilée à une fonction continue (fig. 6.1 b), si l'intervalle (u_1, u_2) est très petit, on pose $du := u_2 - u_1$. Soit $F'(u)$ la dérivée de $F(u)$. La proportion de molécules telles que $v_x \in]u, u + du]$ est $F(u + du) - F(u) = F'(u) du$ (car la petite variation de F est pratiquement égale à sa différentielle[†]).

On définit la "**densité de répartition**", $p(u) := F'(u)$. La proportion de molécules telles que $u < v_x \leq u + du$ est donc $p(u) du$.

Remarques.

1. $F(u)$ est une fonction qui croît de la valeur 0 à la valeur 1. Sa dérivée n'est jamais négative : $p(u) \geq 0$.

2. On peut imaginer une épreuve probabiliste hypothétique dans laquelle une molécule est choisie au hasard de telle sorte que toutes les molécules soient équiprobables. Dans une telle épreuve l'événement $v_x \in]u, u + du]$ présente une probabilité égale à la proportion de molécules telles que $v_x \in]u, u + du]$. Cette probabilité est donc $p(u) du$. Dans ce cas, la fonction $p(u)$ est appelée "**densité de probabilité**". En se référant à l'épreuve hypothétique décrite, on peut employer indifféremment le langage des probabilités ou celui des statistiques pour décrire le système à un instant donné (voir le chapitre 4 du fascicule *Introduction, rappels et compléments*).

6.2.2 Distribution des énergies.

En première approximation, une molécule est un point matériel en mouvement. Elle possède donc à ce titre une énergie cinétique dite "**énergie cinétique de translation**". En y regardant de plus près, la molécule apparaît comme un solide également susceptible de tourner autour de son centre de masse. Dans un tel cas, la molécule présente une "**énergie cinétique de rotation**". Affirmer que la molécule est un solide constitue une approximation car elle peut se déformer un peu et vibrer (voir par exemple la section 4.4 ci-dessus). La molécule est donc susceptible de posséder une "**énergie de vibration**", somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle correspondantes.

La somme des énergies de translation, de rotation et de vibration constitue l'énergie mécanique, E_m , de la molécule. Ici encore on décrit la répartition des énergies au moyen de la fonction de répartition $\Phi(E)$ ou de la densité de répartition $\pi(E)$:

proportion de molécules telles que $-\infty < E_m \leq E$	=	$\Phi(E)$	Φ = fonction de répartition
proportion de molécules telles que $E < E_m \leq E + dE$	=	$\pi(E) dE$	π = densité de répartition

6.3 Moyenne et écart quadratique moyen d'une variable aléatoire

Nous utilisons ici le langage des probabilités (voir ci-dessus la seconde remarque du § 6.2.1 et le chapitre 4 du fascicule *Introduction, rappels et compléments*).

Dans les exemples précédents, à chacune des molécules est associée la valeur, x_k , d'une variable X . Dans le § 6.2.1 la variable X est la composante v_x de la vitesse, dans le § 6.2.2, X représente l'énergie mécanique de la molécule. Les valeurs x_k sont bien définies mais dans l'épreuve que nous imaginons pour utiliser le langage des probabilités, nous ne savons pas *a priori* quelle molécule va être observée. Dans ce sens, même si on connaît toutes les valeurs x_k , on ne connaît pas la valeur de X mais seulement la probabilité de l'éventualité $X \in]x, x + dx]$ lorsque x et dx sont donnés. La variable X est appelée "**variable aléatoire**".

À l'échelle macroscopique, la fonction de répartition $F(x)$, ou la densité de probabilité $p(x) = F'(x)$, fournit une description détaillée de la répartition des valeurs de X .

[†] Voir le chapitre 6 du fascicule *Introduction, rappels et compléments*.

Cependant, cette description est parfois trop détaillée. Il suffit bien souvent de connaître la moyenne et l'écart quadratique moyen[†] de la distribution de la variable X .

6.3.1 La moyenne.

Notons x_1, x_2, \dots, x_N la valeur de X pour chacune des molécules. La moyenne, $\langle X \rangle$ de X est par définition

$$\boxed{\langle X \rangle := \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N x_k \simeq \int_{-\infty}^{+\infty} x p(x) dx} \quad (6.1)$$

où n est le nombre de molécules.

Annexe (hors programme).

Considérons la première égalité 6.1 comme la définition de $\langle X \rangle$ et démontrons la seconde relation.

Sur l'axe des x , l'intervalle $(-\infty, +\infty)$ est la réunion des intervalles adjacents $I_{(m)} =]x_{(m)}, x_{(m)} + \delta x]$ où $x_{(m)} = m \cdot \delta x$. Le nombre m appartient à Z , ensemble des entiers relatifs : $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, tandis que δx est arbitraire pour le moment (ne pas confondre x_k , valeur de x pour la molécule n^o k et $x_{(k)} = k \cdot \delta x$). Il vient

$$\langle X \rangle := \frac{1}{N} \sum_{m \in Z} \left(\sum_{x_k \in I_{(m)}} x_k \right) = \sum_{m \in Z} \frac{1}{N} \left(\sum_{x_k \in I_{(m)}} x_k \right)$$

Dans chaque intervalle $I_{(m)}$, on peut considérer que x_k reste constant et égal à $x_{(m)}$. Cette propriété est satisfaite si δx est assez petit, ce que nous supposons. Cela ne signifie pas que $x_{(m)} := m \cdot \delta x$ est nécessairement petit car m appartient à tout Z et est susceptible de prendre de très grandes valeurs de telle sorte que dans ce cas $m \cdot \delta x$ est fini, même pour $\delta x \rightarrow 0$. On obtient donc la relation $\sum_{I_{(m)}} x_k \simeq N_{(m)} x_{(m)}$ où $N_{(m)}$ est le nombre de termes de la somme sur

$I_{(m)}$. La quantité $N_{(m)}$ est le nombre de molécules telles que $X \in]x_{(m)}, x_{(m)} + \delta x]$.

Compte tenu de la définition de la densité de probabilité, $p(x)$, la proportion de ces molécules est $p(x_{(m)}) \delta x$. Le nombre de ces molécules est donc $N_{(m)} = N p(x_{(m)}) \delta x$, ce qui implique $\frac{1}{N} \sum_{I_{(m)}} x_k \simeq x_{(m)} p(x_{(m)}) \delta x$. Il vient

$$\langle X \rangle \simeq \sum_{m \in Z} x_{(m)} p(x_{(m)}) \delta x$$

A ce stade, les diverses grandeurs, $x_{(m)}$, $p(x_{(m)})$ et δx sont des grandeurs macroscopiques : $p(x_{(m)})$ est une fonction continue et δx un infiniment petit à l'échelle macroscopique. Lorsque $\delta x \rightarrow 0$, le membre de droite de l'égalité précédente est par définition l'intégrale $\int_{-\infty}^{+\infty} x p(x) dx$ (voir le chapitre 7 du fascicule *Introduction, rappels et compléments*). Nous avons donc démontré la seconde relation 6.1.

De façon générale si à chaque molécule on associe la valeur $y_k = g(x_k)$ on définit une variable aléatoire Y notée $g(X)$. Sa moyenne est

$$\boxed{\langle Y \rangle := \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N y_k \simeq \int_{-\infty}^{+\infty} g(x) p(x) dx}$$

[†]N.B. "moyenne" et "écart quadratique moyen" appartiennent au langage des statistiques. Dans le langage des probabilité il faudrait utiliser "espérance mathématique" et "écart-type".

6.3.2 L'écart quadratique moyen.

Si toutes les molécules avaient la même valeur de X , celle-ci serait égale à la moyenne $\langle X \rangle$; mais ce n'est pas le cas. Les valeurs de X se dispersent autour de la valeur moyenne. Pour caractériser l'importance de cette dispersion on introduit l'écart quadratique moyen Δ_X (cette quantité est notée σ dans le chapitre 4 du fascicule *Introduction, rappels et compléments*).

Pour chaque valeur de x_k on forme $(x_k - \langle X \rangle)^2$. Cette quantité "mesure" l'écart de x_k à la valeur moyenne sans intervention du sens de cet écart (c'est à dire du signe de $x_k - \langle X \rangle$). En prenant la moyenne de ces quantités on obtient $(\Delta_X)^2$, par définition :

$$\Delta_X^2 := \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (x_k - \langle X \rangle)^2 \simeq \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \langle X \rangle)^2 p(x) dx \quad (6.2)$$

Remarquons que $\Delta_X = \sqrt{\Delta_X^2}$ est positif et qu'il possède les mêmes dimensions physique que X et $\langle X \rangle$. Si les points sont très dispersés autour de la moyenne, cela signifie que nombreuses sont les molécules pour lesquelles $(x_k - \langle X \rangle)^2$ est grand. Par conséquent Δ_X est grand. Par contre, $\Delta_X = 0$, implique que chaque terme de la somme 6.2 est nul car c'est une somme de termes non négatifs. On en déduit $x_k = \langle X \rangle$. Dans ce cas, la dispersion autour de la moyenne est nulle.

La seconde égalité 6.2, se démontre comme la seconde égalité 6.1.

De ce qui précède, il convient de retenir les définitions, tout particulièrement celle de la densité de répartition, la définition 6.1 de la moyenne ainsi que la définition 6.2 de l'écart quadratique moyen.

6.3.3 Propriétés de la moyenne et de l'écart quadratique moyen.

A chacune des molécule est associée la variable aléatoire X . Nous pouvons imaginer une nouvelle variable aléatoire, Y dont la valeur pour chacune des molécule est $y_k = \lambda x_k$ où λ est une constante, la même pour toutes les molécules. En utilisant les définitions, on vérifie alors les relations

$$\langle Y \rangle = \lambda \langle X \rangle \quad \text{et} \quad \Delta_Y = |\lambda| \Delta_X$$

Annexe (hors programme)

Soit g_k une grandeur quelconque dont la valeur varie d'une molécule à l'autre et λ une constante. Nous considérons la quantité $Z := \sum \lambda g_k := \lambda g_1 + \lambda g_2 + \dots + \lambda g_N$. En mettant λ en facteur il vient $Z = \lambda (g_1 + g_2 + \dots + g_N) = \lambda \sum g_k$. Nous utilisons cette propriété dans les démonstrations qui suivent.

$$\begin{aligned} \langle Y \rangle &= \frac{1}{N} \sum y_k = \frac{1}{N} \sum \lambda x_k = \frac{\lambda}{N} \sum x_k = \lambda \langle X \rangle \\ (\Delta_Y)^2 &= \frac{1}{N} \sum (y_k - \langle Y \rangle)^2 = \frac{1}{N} \sum (\lambda x_k - \lambda \langle X \rangle)^2 \\ &= \frac{1}{N} \sum \lambda^2 (x_k - \langle X \rangle)^2 = \frac{\lambda^2}{N} \sum (x_k - \langle X \rangle)^2 \\ &= \lambda^2 (\Delta_X)^2 \Rightarrow \Delta_Y = |\lambda| \Delta_X \end{aligned}$$

Considérons maintenant le cas où pour chaque molécule, x_k est la somme de deux quantités $x_{(1)k}$ et $x_{(2)k}$. Nous sommes en présence de trois variables aléatoires $X_{(1)}$, $X_{(2)}$ et X dont les valeurs associées à la molécule n° k sont $x_{(1)k}$ et $x_{(2)k}$ et $x_k = x_{(1)k} + x_{(2)k}$. On vérifie les relations

$$\langle X \rangle = \langle X_{(1)} \rangle + \langle X_{(2)} \rangle$$

Ici encore la démonstration ne peut être exigée à l'examen bien qu'elle soit immédiate. En effet $\langle X \rangle = \frac{1}{N} \sum (x_{(1)k} + x_{(2)k})$.

Pour effectuer la somme on groupe les termes $x_{(1)k}$ d'une part et les termes $x_{(2)k}$ d'autre part : $\langle X \rangle = \frac{1}{N} (\sum x_{(1)k} + \sum x_{(2)k}) = \frac{1}{N} \sum x_{(1)k} + \frac{1}{N} \sum x_{(2)k}$. C'est le résultat recherché.

Il convient de retenir les résultats précédents sous la forme condensée

$$\boxed{\langle X_{(1)} + \lambda X_{(2)} \rangle = \langle X_{(1)} \rangle + \lambda \langle X_{(2)} \rangle \quad \text{et} \quad \Delta_{(\lambda X)} = |\lambda| \Delta_X}$$

Remarques.

1. Supposons que la variable aléatoire soit une constante, c'est à dire $x_k = a$ quel que soit k . Dans un tel cas, la valeur de x est connu avant même que nous ne connaissions la molécule observée. Par définition $\langle X \rangle = \frac{1}{N} (a + a + \dots + a)$ où a apparaît N fois dans la somme. Par conséquent $\langle X \rangle = a$ dans ce cas. On écrit le résultat sous la forme

$$\boxed{\langle a \rangle = a}$$

2. L'expression 6.2 peut s'écrire $(\Delta_X)^2 = \langle (X - \lambda)^2 \rangle$ avec $\lambda := \langle X \rangle$ d'où $(\Delta_X)^2 = \langle X^2 - 2\lambda X + \lambda^2 \rangle$.

En utilisant les résultats précédents il vient $(\Delta_X)^2 = \langle X^2 \rangle + \langle -2\lambda X \rangle + \langle \lambda^2 \rangle$ avec $\langle X \rangle = \lambda$, indépendant de la molécule considérée.

On obtient donc $(\Delta_X)^2 = \langle X^2 \rangle - 2\lambda \langle X \rangle + \lambda^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$ car $\langle X \rangle = \lambda$.

$$\boxed{(\Delta_X)^2 = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2}$$

6.3.4 Variables indépendantes.

Pour chaque molécule considérons deux variables aléatoires : la composante, v_z , de sa vitesse suivant l'axe Oz et l'abscisse de la molécule suivant l'axe Ox par exemple, ou encore v_z et l'énergie cinétique de translation, E_{tr} . Les deux variables sont notées X et Y .

Les densités de probabilité des distributions de X et Y sont notés respectivement p_X et p_Y . Plusieurs situations peuvent être imaginées selon le choix de X et Y .

1. La valeur y de la variable Y est complètement déterminée lorsqu'on connaît la valeur x de la variable X . C'est le cas par exemple pour $Y = e^{aX}$: Connaissant x on en déduit $y = e^{ax}$. Dans ce cas on dit que les deux variables, X et Y , sont "**fonctionnellement liées**".

2. La valeur y n'est en rien déterminée par la connaissance de x . Tout se passe comme si y et x étaient déterminées par deux tirages successifs sans relations entre eux. Dans ce cas les variables sont dites "**stochastiquement indépendantes**"[†]. Donnons nous deux intervalles, $]x, x + dx]$ pour la variable X et $]y, y + dy]$ pour la variable Y . La

[†]Prononcer "stoKastiquement".

probabilité pour trouver $X \in]x, x + dx]$ et $Y \in]y, y + dy]$ est, dans ce cas, le produit des probabilités soit $(p_X(x) dx) \times (p_Y(y) dy)$ ‡.

3. Entre ces deux situations extrêmes, il peut arriver que la connaissance de x ne détermine pas complètement la valeur de Y mais seulement la façon dont se distribuent les valeurs de Y . Dans ce cas, x étant donné, la distribution des valeurs de Y est caractérisée par une densité de probabilité qui dépend de x .

Supposons que X soit la composante v_z et que Y soit l'énergie cinétique de translation de la molécule : $E_{tr} = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$. Connaissant seulement v_z on ne peut pas en déduire E_{tr} . Cependant, les molécules pour lesquelles v_z est très grand présentent une énergie E_{tr} élevées quels que soient v_x et v_y . Sans être fonctionnellement liées, les deux variables v_z et E_{tr} ne sont pas stochastiquement indépendantes. Elles sont "**stochastiquement liées**". On dit encore que les deux variables sont "**corrélées**".

La notion de variables indépendantes ou stochastiquement liées peut être généralisée à la notion d'événements A et B quelconques. Donnons un exemple.

Nous considérons l'épreuve qui consiste à extraire d'une population U d'électeurs, un électeur au hasard, de telle sorte que les électeurs soient tous équiprobables.

On s'intéresse à deux caractères : le vote (droite ou gauche) et le revenu (faible, moyen, élevé) de l'électeur tiré au hasard.

L'événement A est réalisé lorsque le vote est "droite", l'événement B est réalisé lorsque le revenu est "moyen". Comment définir l'indépendance stochastique de ces deux événements ?

On définit U_A l'ensemble des électeurs qui votent "droite" et U_B l'ensemble des électeurs de revenu "moyen". Les nombres d'électeurs de U , U_A et U_B sont respectivement N , N_A et N_B . On note N_{AB} le nombre d'électeurs présentant les caractéristiques A et B .

La probabilité de l'événement A est $P_A = N_A/N$ tandis que la probabilité de l'événement B est $P_B = N_B/N$.

On extrait de U_A un électeur. L'événement B peut se trouver réalisé de N_{AB} façons différentes. La probabilité de cet événement est appelé "probabilité de B conditionnée par A ". On la note $P_{B/A}$. Elle est égale à N_{AB}/N_A . De même on définit la probabilité de A conditionnée par B : $P_{A/B} = N_{AB}/N_B$.

Les événements A et B sont indépendants si la probabilité de B est la même que la probabilité de B conditionnée par A . Cela signifie que la réalisation de B est indépendante du fait que A soit déjà réalisé ou non : $P_B = P_{B/A}$ soit $\frac{N_B}{N} = \frac{N_{AB}}{N_A}$ ce qui est équivalent à $N_B N_A = N_{AB} N$. Cette relation s'interprète de trois façon différentes

1. $\frac{N_B}{N} = \frac{N_{AB}}{N_A}$: la probabilité de B est la même que la probabilité de B conditionnée par A
2. $\frac{N_A}{N} = \frac{N_{AB}}{N_B}$: la probabilité de A est la même que la probabilité de A conditionnée par B
3. $\frac{N_{AB}}{N} = \frac{N_A}{N} \times \frac{N_B}{N}$: la probabilité pour que A et B soient réalisés est le produit des probabilités $P_A \times P_B$.

On retiendra le résultat suivant :

$$A \text{ et } B \text{ indépendants} \Rightarrow P_{A \text{ et } B} = P_A \times P_B$$

‡Mentionnons un résultat souvent utile. Lorsque $X_{(1)}$ et $X_{(2)}$ sont deux variables stochastiquement indépendantes, l'écart quadratique moyen de $X = X_{(1)} + X_{(2)}$ est $\Delta_X = \sqrt{(\Delta_{X_{(1)}})^2 + (\Delta_{X_{(2)}})^2}$.

Un autre résultat utile concerne la réalisation de A ou B . Le nombre d'électeurs présentant le caractère A ou le caractère B est $N_A + N_B - N_{AB}$. On en déduit la probabilité de A ou B : $P_{A \text{ ou } B} = \frac{N_A}{N} + \frac{N_B}{N} - \frac{N_{AB}}{N}$:

$$P_{A \text{ ou } B} = P_A + P_B - P_{A \text{ et } B}$$

Lorsque A et B s'excluent mutuellement il vient $P_{A \text{ et } B} = 0$.

Ces définitions sont nécessaires pour comprendre les hypothèses sous-jacentes à la théorie cinétique des gaz.

Chapitre 7

THÉORIE CINÉTIQUE DU GAZ PARFAIT MONOATOMIQUE

7.1 Les hypothèses

Considérons, dans un récipient de volume V_0 , un gaz formé de molécules ponctuelles de masse m , sans interactions entre elles.

Sous l'effet de l'agitation thermique, ces molécules sont en mouvement ; elles entrent, de temps en temps, en collision avec les parois du récipient.

Nous admettons qu'entre deux collisions les molécules ne sont soumises à aucune force. Cela signifie en particulier qu'il n'y a pas de champ de pesanteur dans le modèle considéré[†].

L'espace est rapporté à trois axes orthonormés, Ox , Oy , Oz . Une molécule est décrite par six variables : ses trois coordonnées de position et les trois composantes de sa vitesse. Nous admettons que ces variables sont stochastiquement indépendantes. C'est à dire que pour étudier la façon dont se distribuent les valeurs possibles de l'abscisse d'une molécule, il n'est pas nécessaire de considérer sa vitesse ni ses deux autres coordonnées de position.

7.1.1 Répartition des molécules dans l'espace.

A un instant donné les molécules sont réparties dans le volume du récipient suivant les lois du hasard. Supposons que la répartition des molécules dans l'espace à l'instant considéré, ait été obtenue en introduisant successivement les molécules l'une après l'autre. Dans le récipient, chaque volume élémentaire dV présente les mêmes propriétés (homogénéité de l'espace). Il est donc légitime d'admettre que dV/V_0 est la probabilité pour que la première molécule se trouve dans un volume dV donné. En l'absence d'interactions moléculaires, la présence d'une molécule dans le volume dV n'influe pas sur la position de la seconde molécule introduite. La probabilité pour que la seconde molécule soit dans le même volume dV est donc encore dV/V_0 (*N.B.* La probabilité pour que la seconde molécule ne soit pas dans le même volume est $1 - dV/V_0$). Les deux épreuves étant indépendantes, la probabilité pour que les deux molécules soient dans le même volume dV , choisi une fois pour toutes, est donc le produit des probabilités, $(dV/V_0)^2$. Ce ne serait pas le cas si les molécules s'attiraient ou se repoussaient ou encore si elles possédaient un volume v , car la présence d'une molécule dans dV ne laisserait que le volume $dV - v$ disponible pour l'introduction de la seconde molécule.

Sachant que l'on a distribué N molécules dans le récipient suivant la loi de probabilité précédente, on peut déterminer la probabilité π_k de trouver k molécules dans le volume dV . Donnons le résultat sans détailler le calcul :

$$\pi_k = \frac{k!}{k!(N-k)!} \left(\frac{dV}{V_0}\right)^k \left(1 - \frac{dV}{V_0}\right)^{N-k} \quad (7.1)$$

[†]Des conditions plus générales peuvent cependant être prises en compte, dans l'unité d'enseignement *thermodynamique et applications biophysiques* par exemple.

On constate que le nombre, k , de molécules dans le volume dV n'est pas fixé mais qu'il est susceptible de fluctuer car seule une probabilité est attaché à la valeur de k .

Ces fluctuations peuvent être des fluctuations au cours du temps ou des fluctuations dans l'espace, d'un endroit à un autre.

Dans le "scénario" décrit, **un état macroscopique apparaît comme le résultat d'un très grand nombre d'épreuves aléatoires.**

La valeur moyenne observée sur un grand nombre de configurations est pratiquement l'espérance mathématique, $\langle k \rangle$ de la loi de probabilité (cf. la loi des grands nombres dans le chapitre 4 du fascicule *Introduction, rappels et compléments*) ; on peut démontrer la relation

$$\langle k \rangle = \sum k \pi_k = N \frac{dV}{V_0}$$

Par définition, la concentration moléculaire dans le volume dV est $\frac{k}{dV}$, sa valeur moyenne est donc

$$\eta := \frac{\langle k \rangle}{dV} = \frac{N}{V_0}$$

elle est uniforme dans le volume V_0 (indépendante de la localisation du volume dV).

Les fluctuations du nombre de molécules, k , dans le volume dV , excèdent rarement une valeur de l'ordre de l'écart type Δ_k . Pour $dV/V_0 \ll 1$, on peut démontrer les relations

$$\Delta_k = \sqrt{N \frac{dV}{V_0} \left(1 - \frac{dV}{V_0}\right)} \simeq \sqrt{\langle k \rangle}$$

Les fluctuations relatives de la concentration moléculaire, η , sont de l'ordre de $\Delta_k / \langle k \rangle = 1/\sqrt{\langle k \rangle}$

Considérons une mole de gaz dans les conditions normales ($V_0 = 22,41$).

Pour $dV = 1 \text{ mm}^3 = 10^{-9} \text{ m}^3 \ll V_0$, dans les conditions normales, il vient

$\eta = \frac{N}{V_0} \simeq \frac{6 \cdot 10^{23}}{22,410^{-3}} \simeq 2,7 \times 10^{25} \text{ molécules/m}^3$. Dans le volume dV on estime le nombre de molécules $k \sim \eta dV \simeq 2,7 \cdot 10^{25} \times 10^{-9} = 2,7 \times 10^{16}$; l'ordre de grandeur des fluctuations de k est $\Delta_k \sim \sqrt{2,7 \cdot 10^{16}} \simeq 1,6 \times 10^8$. Les fluctuations relatives de la concentration moléculaire, $\Delta\eta/\eta$, sont alors de l'ordre de $1/\sqrt{\langle k \rangle} \simeq 6 \times 10^{-9}$.

Les fluctuations de η sont donc difficiles à observer, sauf lorsque $\sqrt{\langle k \rangle}$ n'est pas trop grand, avec des gaz raréfiés par exemple. L'expression $\Delta\eta/\eta \simeq 1/\sqrt{\langle k \rangle}$ donne l'ordre de grandeur des fluctuations que l'on rencontre couramment. Des fluctuations beaucoup plus grandes sont cependant possibles, mais elles sont rares. Dans les conditions normales la probabilité pour qu'à un instant donné, toutes les molécules soient concentrées dans un petit volume n'est pas nulle, mais elle est si faible que l'on peut considérer cette éventualité comme pratiquement irréalisable.

De ce qui précède, **il convient de retenir que la répartition de N molécules dans le volume V_0 est pratiquement uniforme avec une concentration moléculaire $\eta = N/V_0$ en tous points. Cependant, la concentration moléculaire est susceptible de fluctuer autour de cette valeur moyenne avec une amplitude le plus souvent très faible, voire inobservable.**

7.1.2 La répartition des molécules dans l'espace des vitesses.

L'ensemble des vecteurs vitesse possibles constitue l'espace des vitesses. Pour représenter les vitesses nous introduisons un diagramme à trois dimension dont chaque axe porte les composantes v_x , v_y et v_z du vecteur vitesse suivant Ox , Oy et Oz .

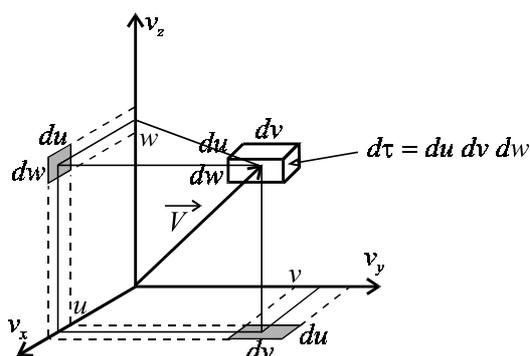


fig. 7.1 : L'espace des vitesses.

Attention ! Ne pas confondre ce diagramme avec la représentation des positions, repérées également au moyen de trois axes orthogonaux.

Nous admettons les hypothèses suivantes.

1. La répartition des vitesses des molécules contenues dans le petit volume dV , ne dépend pas de la localisation de dV au sein de V_0 ;
2. Les composantes de la vitesse sont trois variables stochastiquement indépendantes ;
3. La répartition des vitesses est isotrope.

Remarques :

1. L'hypothèse 1. signifie en particulier qu'aucun mouvement de convection n'agit le gaz et que les vitesses sont stochastiquement indépendantes des positions.
2. Si l'enceinte contenant le gaz est animée d'une vitesse \vec{v}_0 , l'hypothèse 3. est en défaut et la répartition des vitesses n'est pas isotrope. La molécule n° k ayant la vitesse \vec{v}_k , ce sont les quantités $\vec{v}_k - \vec{v}_0$ qui présentent une répartition isotrope.
3. Les hypothèses 1. et 2. ont déjà été posées en introduction ; l'hypothèse 1. a été utilisée dans le paragraphe précédent lorsque nous avons considéré la répartition des molécules dans l'espace sans considérer leur vitesse.

Considérons un point A et un petit volume dV contenant A . Une molécule est choisie au hasard dans dV . La composante de sa vitesse suivant l'axe Ox est v_x . Soit $f(u) du$ la probabilité pour que v_x soit comprise entre u et $u + du$. La première hypothèse implique que la fonction f ne dépend pas des coordonnées du point A qui caractérisent la localisation de dV dans le volume V_0 .

Soient v_y et v_z les composantes de la vitesse suivant les axes Oy et Oz . La troisième hypothèse implique que la probabilité de $v_y \in]v, v + dv]$ est $f(v) dv$ et que la probabilité de $v_z \in]w, w + dw]$ est $f(w) dw$ où la même fonction f représente la densité de probabilité de v_x , v_y et v_z .

Nous notons $d\pi$ la probabilité pour que l'on ait

$$v_x \in]u, u + du] \text{ et } v_y \in]v, v + dv] \text{ et } v_z \in]w, w + dw],$$

La seconde hypothèse implique que $d\pi$ est le produit des trois probabilités $f(u)du$, $f(v)dv$ et $f(w)dw$, soit $d\pi = f(u) f(v) f(w) du dv dw = f(u) f(v) f(w) d\tau$ où $d\tau = du dv dw$ est le volume de l'espace des vitesses représenté sur la figure 7.1.

Posons $\vec{V} = \{u, v, w\}$. La troisième hypothèse implique que $d\tau$ ne dépend que de $d\tau$ et $\|\vec{V}\|$ et est indépendante de la direction de \vec{V} .

Ces hypothèses très générales permettent de trouver la fonction $f(u)$ sous la forme

$$f(u) = \sqrt{\frac{\beta m}{2\pi}} e^{-(\beta m/2)u^2} \quad (7.2)$$

où β est une quantité qui ne peut pas être déterminée au moyen des hypothèses précédentes tandis que m est la masse d'une molécule. La constante β caractérise l'état du gaz (on verra que β est relié à sa température). Elle peut éventuellement dépendre du temps mais ce n'est pas le cas dans une situation stationnaire.

Remarque. Dans la détermination de $f(u)$, il apparaît en fait une constante arbitraire a , positive: $f(u) = \sqrt{a/\pi} e^{-au^2}$. L'usage veut que cette constante soit écrite sous la forme $a = \beta m/2$.

Annexe (hors programme)

Nous démontrons la relation 7.2.

La relation $f(u)f(v)f(w)d\tau = g\left(\|\vec{V}\|\right)d\tau$ peut s'écrire $f(u)f(v)f(w) = G\left(\vec{V}^2\right)$ où $\vec{V}^2 = u^2 + v^2 + w^2$. Dans le cas $v = w = 0$ il vient $(f(0))^2 f(u) = G(u^2)$. On en déduit $KG(u^2)G(v^2)G(w^2) = G(u^2 + v^2 + w^2)$ où $K := (f(0))^{-6}$ est une constante positive.

Par nature G est positif. Pour simplifier, posons $\ln G = \Phi$, $U = u^2$, $V = v^2$ et $W = w^2$. Il vient $\Phi(U) + \Phi(V) + \Phi(W) = \Phi(U + V + W) - \ln K$.

En dérivant par rapport à U , on trouve $\Phi'(U) = \Phi'(U + V + W)$ où Φ' est la fonction dérivée de Φ . En dérivant par rapport à V on trouve $0 = \Phi''(U + V + W)$. La dérivée seconde de la fonction Φ est donc nulle. Quelle que soit la variable $\zeta = U + V + W$, on trouve donc $\Phi(\zeta) = -a\zeta + b$ où a et b sont des constantes.

Il vient $G(\zeta) = e^{\Phi(\zeta)} = e^b e^{-a\zeta}$ et $f(u) = G(u^2)/(f(0))^2 = \alpha e^{-au^2}$ où α est la constante positive $\alpha = e^b/(f(0))^2$.

L'intégrale $\int_{-\infty}^{+\infty} f(u) du$ est la probabilité pour que $v_x \in (-\infty, +\infty)$. Cet événement est certain; par conséquent $\int_{-\infty}^{+\infty} \alpha e^{-au^2} du = 1$. Cette relation n'est définie que pour $a > 0$; elle est satisfaite pour $\alpha = \sqrt{a/\pi}$. En posant $a = \beta m/2$ où β est une constante positive encore inconnue, on trouve l'expression 7.2

La variable u suit la "loi normale" donnée par 7.2, dont la moyenne est nulle et dont l'écart quadratique moyen est $\frac{1}{\sqrt{\beta m}}$ (sur la loi normale, se reporter au chapitre 4 du fascicule *Introduction, rappels et compléments*). Cette distribution est appelée "**distribution de Maxwell-Boltzmann**".

Nous représentons ci-dessous le graphe de la fonction $u/\sqrt{\beta m} \mapsto f(u)\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}}$.

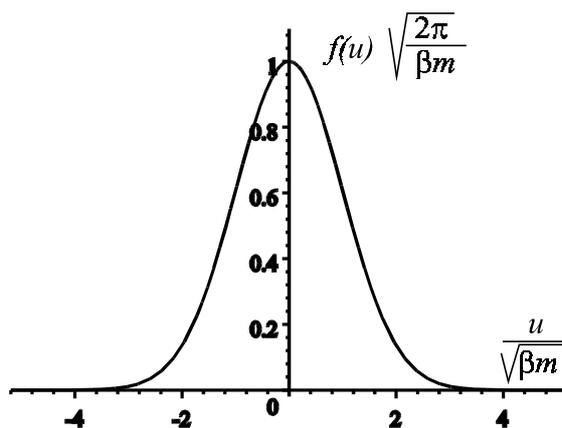


fig. 7.2 : Distribution de Maxwell-Boltzmann.

7.1.3 Conclusion.

En guise de conclusion soulignons une propriété importante du modèle que nous étudions et qui mérite attention.

1. A un instant donné chaque molécule a une vitesse et une position bien définie. Lorsqu'on considère l'ensemble des molécules à un instant donné, la distribution statistique des positions et des vitesses est donnée par les expressions 7.1 et 7.2.

2. Considérons maintenant une molécule choisie une fois pour toute. Sous l'effet des collisions qu'elle subit avec la paroi du récipients, sa position et sa vitesse varient au cours du temps de façon imprédictible. A un instant donné on peut seulement connaître la probabilité de telle ou telle observation. La distribution des probabilités est donnée par les relations 7.1 et 7.2.

Les deux points de vue 1. et 2. sont très différents. Dans le premier cas on considère l'ensemble des molécules à un instant donné tandis que dans le second cas on considère la même molécule au cours du temps. Le fait que ce soient les mêmes lois 7.1 et 7.2 qui régissent la distribution des vitesses et des positions dans les deux cas constitue une hypothèse bien vérifiée dans de nombreux cas en physique.

On pourrait imaginer que l'évolution des molécules au cours du temps est régie par une loi précise et que la distribution statistique observée à chaque instant n'est que la conséquence de la distribution initiale des vitesses et des positions. Il n'en est rien. Après un certain temps, lorsque les molécules sont entrées plusieurs fois en collision avec les parois du récipient, nous sommes en présence d'une nouvelle distribution des vitesses et des positions qui est obtenue en appliquant les lois du hasard définies ci-dessus, indépendamment de l'état initial.

C'est très important pour comprendre l'apparition de situations exceptionnelles susceptibles de donner naissance aux molécules prébiotiques par exemple. Ces situations ne sont pas impossibles, mais elles se réalisent rarement. L'existence des états macroscopiques étant régie par les lois du hasard, il faut réaliser de nombreuses configurations indépendantes pour que l'une de ces situations exceptionnelles survienne. Or un laps de temps est nécessaire pour passer d'une configuration à une autre configuration indépendante. Dans le cas des gaz, il faut que les molécules aient le temps d'entrer en collision avec la paroi pour observer une redistribution des vitesses. Par conséquent, une durée minimale est nécessaire pour qu'apparaisse une situation exceptionnelle. Ces considérations générales, à propos d'un gaz dans un récipient, permettent de saisir les raisons de la lenteur des évolutions naturelles en biologie.

A l'échelle macroscopique la connaissance la plus détaillée que nous puissions avoir d'un gaz parfait est contenue dans les deux lois 7.1 et 7.2 qui fixent la distribution des positions et des vitesses des molécules.

7.2 Température cinétique

De la distribution 7.2 de Maxwell-Boltzmann nous déduisons la moyenne de v_x et celle de v_x^2 . L'isotropie implique $\langle v_z \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_x \rangle$ et $\langle v_z^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle$. Il vient

$$\begin{aligned}\langle v_z \rangle &= \langle v_y \rangle = \langle v_x \rangle := \int_{-\infty}^{+\infty} u \sqrt{\frac{\beta m}{2\pi}} e^{-(\beta m/2)u^2} du = 0 \\ \langle v_z^2 \rangle &= \langle v_y^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle := \int_{-\infty}^{+\infty} u^2 \sqrt{\frac{\beta m}{2\pi}} e^{-(\beta m/2)u^2} du = \frac{1}{\beta m}\end{aligned}$$

La moyenne de v_x étant nulle, $1/\sqrt{\beta m}$ est donc l'écart quadratique moyen de la distribution de v_x .

Par conséquent, rares sont les molécules telles que $|v_x|$ est supérieur à un terme de l'ordre de $1/\sqrt{\beta m}$. Calculons par exemple la proportion, p , de molécules telles que $|v_x| > 3/\sqrt{\beta m}$ (c'est à dire $v_x < -3/\sqrt{\beta m}$ ou $v_x > 3/\sqrt{\beta m}$).

$$\begin{aligned}p &= \int_{-\infty}^{-3/\sqrt{\beta m}} \sqrt{\frac{\beta m}{2\pi}} e^{-(\beta m/2)u^2} du + \int_{+3/\sqrt{\beta m}}^{+\infty} \sqrt{\frac{\beta m}{2\pi}} e^{-(\beta m/2)u^2} du \\ p &= 2 \int_{-\infty}^{-3} \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{-t^2/2} dt \simeq 3 \cdot 10^{-4}\end{aligned}$$

Ainsi 0,3% des molécules seulement, satisfont la relation $|v_x| > 3/\sqrt{\beta m}$.

On calcule maintenant la moyenne de \vec{v}^2 où \vec{v} est la vitesse d'une molécule : $\vec{v}^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

$$\langle \vec{v}^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = \frac{3}{\beta m} \quad (7.3)$$

On définit la "*vitesse quadratique moyenne*", \bar{v}

$$\boxed{\bar{v} := \sqrt{\langle \vec{v}^2 \rangle}} = \sqrt{\frac{3}{\beta m}} \quad (7.4)$$

\bar{v} fournit un ordre de grandeur des vitesses des molécules. Les molécules dont la vitesse s'écarte de \bar{v} de plus d'un ordre de grandeur sont rares.

L'énergie cinétique moyenne de translation est

$$\langle E_{tr} \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m \vec{v}^2 \right\rangle = \frac{1}{2} m \langle \vec{v}^2 \rangle = \frac{1}{2} m (\bar{v})^2 = \frac{3}{2\beta}$$

L'énergie cinétique de translation de l'ensemble des N molécules de gaz est

$$U = \frac{3}{2\beta} N$$

Cette énergie est "*l'énergie interne*" du gaz.

Attention ! Nous considérons ici des molécules qui possèdent seulement de l'énergie cinétique de translation, molécules monoatomiques comme l'hélium, He, ou l'argon, A. Nous verrons au chapitre suivant comment est modifiée l'expression de U lorsque les molécules possèdent également de l'énergie de rotation et de l'énergie de vibration.

Nous pouvons maintenant éclaircir la signification physique de la constante β .

D'une part nous remarquons que $1/\beta$ est homogène à une énergie et varie dans le même sens que U . D'autre part $1/\beta$ est proportionnel à \bar{v}^2 , c'est donc une "mesure" de l'agitation désordonnée que l'on nomme "**agitation thermique**" et que nous avons évoqué à diverses reprises (voir la section 1.4, le paragraphe 4.3.3 et le présent chapitre). Cette "agitation thermique" est reliée à la notion de température (voir la section 1.4 ci-dessus). Le paramètre $1/\beta$ qui caractérise l'état du gaz est donc un paramètre physique qui permet de définir une température. Celle-ci est appelée "**température cinétique**". Au stade où nous en sommes, nous pouvons définir la température cinétique de diverses manières en posant $T_c = g(\beta)$ où g est une fonction monotone décroissante que nous pourrions choisir arbitrairement. En réalité on pose $T_c = \frac{1}{k_B\beta}$ où k_B est la constante de Boltzmann. Nous en verrons la raison plus loin (voir section 7.4).

Remarquons que l'énergie interne du gaz se présente à l'échelle microscopique, sous la forme d'une énergie mécanique répartie entre les diverses molécules de façon désordonnée. C'est cette forme d'énergie que l'on appelle "**quantité de chaleur**", ou plus simplement "**chaleur**".

7.3 Pression cinétique

Nous avons vu que les chocs répétés de corpuscules légers sur un corps produit un effet moyen qui s'interprète comme une force appliquée à ce corps (cf. §5.5). Dans le cas considéré ici, les molécules du gaz frappent les parois et créent une pression dont on peut déterminer la valeur :

$$P = \frac{1}{3}\rho\bar{v}^2 \tag{7.5}$$

où ρ est la masse volumique du gaz et \bar{v} la vitesse quadratique moyenne des molécules.

L'expression précédente montre que **la pression est indépendante de l'orientation de la paroi**, cette propriété est une conséquence de l'isotropie des vitesses.

La pression étudiée ici est parfois appelée "pression cinétique" tandis que la pression qui apparaît dans le théorème de Pascal 12.1 est appelée "pression hydrostatique". Dans le cas du gaz étudié, il n'y a pas de raison de les distinguer.

Annexe (hors programme)

Pour démontrer la relation 7.5, nous considérons l'intervalle de temps $(t, t + dt)$. Dans cet intervalle, un grand nombre de molécules frappent la paroi. Elles rebondissent et repartent en direction du gaz. La variation de leur impulsion totale est $d\vec{p}$. Suivant la relation 5.2, la force de pression, \vec{F} , qu'elles exercent sur la paroi est $-d\vec{p}/dt$.

Compte tenu de l'isotropie des vitesses, au voisinage du point O , la normale, D , à la paroi constitue une axe de symétrie de révolution. $d\vec{p}$ est donc nécessairement porté par la droite D . Par conséquent, la force pressante est normale à la paroi (fig. 7.3).

Il suffit donc d'étudier la projection sur la droite D des vitesses et des impulsions pour déterminer la force pressante et la pression.

Nous choisissons la droite D pour axe Ox . Dans ce qui suit, nous ne considérons que les mesures algébriques suivant Ox des projections des divers vecteurs utilisés.

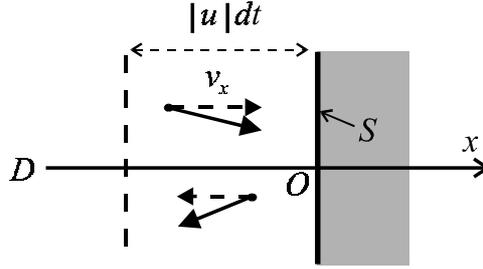


fig. 7.3

1. Considérons les molécules qui atteignent la surface S de paroi entre t et $t + dt$.

Les molécules dont la vitesse v_x est comprise entre u et $u + du$ et qui atteignent la paroi sont celles pour lesquelles u est positif. En outre, à l'instant t elles sont à une distance $d < udt$ de la paroi. Ces molécules sont donc situées dans le volume $Sudt$. Les autres molécules sont trop loin pour arriver avant $t + dt$ sur la paroi, ou mal dirigées si v_x est négatif[†]. Ces molécules ont une impulsion $p_x = mu$. Leur proportion est $f(u)du$ où $f(u)$ est donné par la relation 7.2. Le nombre de ces molécules est donc $f(u)du \times \eta Sudt$ où η est la concentration moléculaire. En projection sur D , elles présentent l'impulsion de mesure algébrique $dp_{in} = mu \times f(u)du \times \eta Sudt = (m\eta Sdt) u^2 f(u)du$. On en déduit l'expression $dp_{in} = (m\eta Sdt) \int_0^\infty u^2 f(u)du$. La fonction $f(u)$ étant une fonction paire, il vient $dp_{in} = \frac{1}{2}m\eta Sdt \int_{-\infty}^\infty u^2 f(u)du$.

Cette expression s'écrit encore $dp_{in} = \frac{1}{2}m\eta Sdt \langle v_x^2 \rangle$. En utilisant les relations 7.3 et 7.4 on trouve $dp_{in} = \frac{1}{6}m\eta Sdt \bar{v}^2$ où \bar{v} est la vitesse quadratique moyenne.

2. Considérons l'impulsion, dp_{fin} , des molécules qui ont quitté la surface S de paroi entre t et $t + dt$.

Pour ces molécules, v_x est négatif. Celles dont la vitesse est comprise entre u et $u + du$ (ici u est négatif) sont situées, à l'instant $t + dt$, à une distance $d < |u|dt$ de la paroi car elles n'ont pas eu le temps de s'éloigner plus pendant le temps dt . Un calcul analogue au précédent donne $dp_{fin} = -dp_{in}$. Cela suppose toutefois que la distribution des vitesses est la même (au signe près) pour les molécules qui quittent la paroi et pour celles qui se dirigent vers la paroi. C'est le cas à l'équilibre thermodynamique quand la paroi ne refroidit ni n'échauffe le gaz.

Des expressions précédentes on déduit que la quantité de mouvement reçue par la paroi pendant le temps dt est $dp := dp_{fin} - dp_{in} = -2dp_{in} = -\frac{1}{3}m\eta Sdt \bar{v}^2$. La force pressante est donc $F := -dp/dt = \frac{1}{3}m\eta S \bar{v}^2$. La pression est $F/S = P = \frac{1}{3}\rho \bar{v}^2$ où $\rho = m\eta$ est la masse volumique du gaz.

7.4 Les propriétés des gaz parfaits

Avant le développement de la théorie cinétique, le comportement physique des gaz a été étudié par Mariotte, Boyle, Gay-Lussac, etc. Le modèle de "gaz parfait" s'est imposé comme le modèle d'un gaz idéal décrivant les gaz réels à la limite des pressions évanescences, mais c'est un modèle : un gaz réel ressemble toujours un peu à un gaz parfait mais il obéit à des lois qui ne sont jamais exactement celles d'un gaz parfait.

La température du "gaz parfait" étant repérée au moyen d'un thermomètre quelconque (thermomètre à alcool par exemple) et maintenue constante, la pression P , et le volume V , d'une masse donnée d'un tel gaz satisfont la relation $PV = K$ où K reste

[†]Remarquons que nous raisonnons ici comme si toutes les molécules avaient la vitesse u . C'est légitime à la limite $du \rightarrow 0$ que nous considérons.

constant lorsque P et V varient. Dans des conditions de température et de pression fixées, le volume d'un gaz est proportionnel à sa masse, c'est à dire au nombre de moles, n , qui le constituent : $K \propto n$. D'autre part, on constate que K croît avec la température. La constante K est donc un indicateur de température qui permet de définir la "température absolue", T , d'un "gaz parfait" en posant $K := nRT$ où R est une constante que l'on peut choisir arbitrairement, une fois pour toutes.

Les "gaz parfaits" constituent donc des thermomètres. En équilibre avec un corps, un "gaz parfait" présente une température absolue T qui est la température absolue de ce corps.

Pour des raisons d'économie, on a voulu que la différence de température entre la glace fondante et l'eau bouillante (sous la pression atmosphérique) soit de 100 unités de température absolue comme dans l'échelle Celsius. Ce qui a imposé la valeur de R . L'unité de température absolue est le Kelvin (K); R est la constante des gaz parfaits, sa valeur est $R \simeq 8,31 \text{ J K}^{-1}$.

Nous voulons comparer les gaz parfaits tels que nous les avons étudiés au moyen de la théorie cinétique aux "gaz parfaits" dont nous venons de rappeler succinctement les propriétés et qui satisfont la loi $PV = nRT$.

Nous introduisons la masse volumique ρ dans l'expression précédente : $\rho = nM/V$ où M est la masse molaire du gaz. Il vient

$$P = \rho \frac{R}{M} T \quad (7.6)$$

Cependant la théorie cinétique nous a fourni la relation $P = \frac{1}{3} \rho \bar{v}^2$ avec $\bar{v}^2 = \frac{3}{\beta m}$.

La relation 7.6 s'écrit $P = \frac{\rho}{\beta m} = \rho \frac{R}{M} T$. Remplaçons M par sa valeur $M = N_{Av} m$ et posons $k_B := R/N_{Av}$. Il vient $\boxed{1/\beta = k_B T}$ où $k_B \simeq 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ est appelé "constante de Boltzmann". Nous avons déjà indiqué que le paramètre $1/\beta$ permet de définir une température cinétique $T_c = g(\beta)$, une fois la fonction g convenablement choisie. Par souci d'économie on pose $T_c := \frac{1}{k_B \beta} = T$ afin que la température cinétique soit identique à la température absolue.

Pour conclure, nous soulignons qu'il n'existe qu'une seule sorte de gaz parfait dont nous rappelons les diverses propriétés ci-dessous en encadrant ce qu'il convient de retenir.

- **Notations et définitions :**

Nombre d'Avogadro : $N_{Av} \simeq 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Boltzmann : $k_B \simeq 1,30 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = N_{Av} k_B \simeq 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Pression : P	Volume : V	Température : T
----------------	--------------	-------------------

Masse moléculaire : m	Masse molaire : $M = N_{Av} m$
-------------------------	--------------------------------

Nombre de molécules : N	Nombre de moles : $n = \frac{N}{N_{Av}}$
---------------------------	--

Concentration moléculaire : $\eta = \frac{N}{V}$	Concentration molaire : $[C] = \frac{n}{V} = \frac{\eta}{N_{Av}}$
--	---

Vitesse : $\vec{v} = \{v_x, v_y, v_z\}$, Vitesse quadratique moyenne : $\bar{v} := \sqrt{\langle \vec{v}^2 \rangle}$

Energie cinétique de translation moyenne : $\langle E_{tr} \rangle := \frac{1}{2} m \bar{v}^2$

• **Propriétés :**

$$\text{probabilité de } [u < v_x \leq u + du] = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{1}{2} m u^2 / k_B T}$$

$$\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0, \quad \langle v_z^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle = \frac{\bar{v}^2}{3}$$

$$\langle E_{tr} \rangle := \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

$$PV = nRT$$

Il faut connaître l'expression $R/M = k_B/m$ et savoir rapidement déduire des formules précédentes encadrées les expressions suivantes :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}, \quad \langle v_z^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \quad \text{et} \quad P = \rho \frac{R}{M} T = \frac{1}{3} \rho \bar{v}^2.$$

7.5 Ordres de grandeurs et applications

• La proportion de molécules dont l'énergie cinétique de translation est comprise entre E et $E + dE$ est notée $p(E) dE$. La fonction $p(E)$ peut être trouvée à partir des résultats précédents ; nous nous contentons d'en représenter le graphe à titre indicatif.

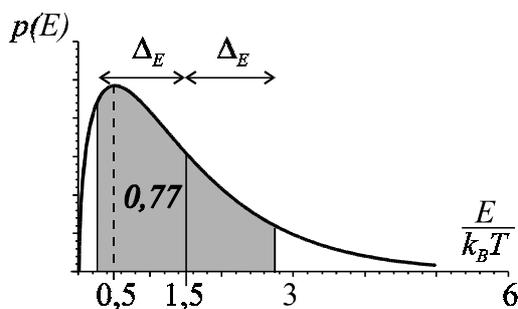


fig. 7.4 : Distribution de l'énergie cinétique.

Le maximum de la fonction est obtenu pour $E = \frac{1}{2} k_B T$. Cette valeur est la valeur la plus probable. La moyenne est $\langle E_{tr} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$, tandis que l'écart quadratique moyen est $\Delta_E = \sqrt{\frac{3}{2}} k_B T$. Plus des trois quarts des molécules (environ 77%) ont une énergie cinétique, E_{tr} comprise entre $\langle E_{tr} \rangle - \Delta_E \simeq 0,27 k_B T$ et $\langle E_{tr} \rangle + \Delta_E \simeq 2,7 k_B T$. Leur vitesse est $\sqrt{2E_{tr}/m}$, elle comprise entre $0,4\bar{v}$ et $1,3\bar{v}$, environ. La dispersion totale est donc de l'ordre de $(1,3 - 0,4)\bar{v} \simeq 0,9\bar{v}$.

On retiendra que **l'ordre de grandeur de la vitesse des molécules est \bar{v} avec un dispersion du même ordre de grandeur.**

Dans le tableau qui suit nous donnons quelques ordres de grandeurs des vitesses

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

	M	223 K	273 K	373 K
H ₂	2 g	1670 m s ⁻¹	1840 m s ⁻¹	2160 m s ⁻¹
A	10 g	745 m s ⁻¹	824 m s ⁻¹	964 m s ⁻¹
N ₂	28 g	446 m s ⁻¹	493 m s ⁻¹	576 m s ⁻¹
CO ₂	44 g	355 m s ⁻¹	393 m s ⁻¹	460 m s ⁻¹

- A température donnée, les molécules de petite masse sont celles qui ont la vitesse la plus grande. Dans une atmosphère planétaire, les molécules sont retenues au voisinage de la planète par l'attraction gravitationnelle. Cependant si elles ont une vitesse suffisante, elles peuvent se libérer de l'attraction planétaire.

La vitesse de libération s'obtient en considérant une masse m à la surface d'une planète de rayon R . Dans le cas le plus favorable, sa vitesse initiale v est dirigée suivant la verticale ascendante ; la masse s'éloigne de la planète tandis que sa vitesse décroît. Elle retombe lorsque sa vitesse s'annule. La masse ne retombe pas sur la planète si sa vitesse s'annule lorsqu'elle a atteint la distance $r = \infty$ pour laquelle l'attraction de la planète ne se fait plus sentir. Dans ces conditions $v = v_\ell$ (vitesse de libération).

Le système formé par la planète et la masse est isolé, son énergie mécanique est constante. Elle est nulle lorsque la distance entre la planète et la masse devient infinie.

On en déduit $\frac{1}{2}mv_\ell^2 - G\frac{mM}{R} = 0$ et par conséquent $v_\ell = \sqrt{\frac{2GM}{R}}$ où M est la masse de la planète. Pour la Terre on trouve $v_\ell \simeq 11 \text{ km s}^{-1}$. Si la vitesse de la masse est $v < v_\ell$, celle-ci retombe après avoir atteint une certaine altitude. Pour $v > v_\ell$, la masse s'éloigne indéfiniment sans que sa vitesse ne s'annule jamais.

La proportion des molécules de faible masse dont la vitesse est supérieure à la vitesse de libération est plus grande que celle des molécules de masse élevée. Les molécules légères sont donc plus susceptibles de quitter l'atmosphère que les molécules lourdes. Pour cette raison, l'hydrogène et les "gaz rares" ne se rencontrent pratiquement pas dans l'atmosphère terrestre, tandis que la Lune, où la pesanteur est six fois plus faible que sur Terre, ne saurait retenir très longtemps une atmosphère quelconque.

- L'énergie interne d'une mole de gaz parfait monoatomique est la somme des énergies cinétiques de ses molécules : $U_{mol} = \frac{3}{2}N_{Av} k_B T = \frac{3}{2}RT$. Apportons à ce gaz, sous forme de chaleur, l'énergie ΔQ sans lui fournir aucune autre sorte d'énergie. Pour cela il suffit de l'enfermer dans un récipient rigide, dont le volume est constant et de chauffer. Les forces qui agissent éventuellement sur les parois du récipient ne peuvent fournir aucun travail car celui-ci étant rigide, leur point d'application ne se déplace pas. C'est la seule agitation thermique de la paroi qui est susceptible de modifier la vitesse des molécules de gaz.

La conservation de l'énergie implique que l'énergie interne varie de $\Delta U = \Delta Q$, tandis que la température varie de ΔT . On définit la "**chaleur spécifique molaire**" du gaz (à volume constant[†]) comme le rapport $C_v = \Delta Q / \Delta T$.

Dans le cas que nous considérons il vient $C_v = \frac{3}{2}R$.

[†]Pour C_v , la précision "à volume constant" est importante car nous verrons qu'il existe d'autres chaleurs spécifiques molaires (voir page 88).

Cette quantité peut être mesurée directement. Au voisinage de la température ordinaire (300 K), sous la pression atmosphérique, on trouve les résultats suivants

	He, A	O ₂	H ₂ O
C_v	$1,50 R$	$2,53 R$	$3 R$

Pour les gaz monoatomiques (hélium et argon), le résultat est convenable. Pour les gaz polyatomiques, l'oxygène et la vapeur d'eau, le résultat est très différent de $\frac{3}{2}R$. Nous en verrons l'explication au chapitre suivant. Mentionnons seulement que pour ces gaz, il faut ajouter à l'énergie cinétique de translation, les énergies de rotation, voire de vibration, pour obtenir l'énergie interne du gaz.

Chapitre 8

LES GAZ PARFAITS POLYATOMIQUES, LES MÉLANGES DE GAZ PARFAITS

A l'instar des gaz parfaits monoatomiques, les gaz parfaits polyatomiques n'existent pas dans la nature ; ils constituent cependant un modèle de référence qui permet de comprendre les propriétés des gaz réels dans de nombreux cas.

Un gaz parfait polyatomique est constitué de molécules ponctuelles sans interactions, comme un gaz parfait monoatomique mais, à la différence de celui-ci, on admet que les molécules peuvent être animées de vibrations et de rotations. L'énergie d'une molécule est son énergie mécanique ; c'est la somme de son énergie de translation, de son énergie de rotation et de son énergie de vibration.

La discussion précédente concernant la répartition des vitesses, l'énergie cinétique de translation, l'origine de la pression reste inchangée. Plus précisément nous rappelons les relations qui restent valides, en utilisant les notations du chapitre précédent :

Le nombre de molécules est N , le nombre de moles est $n = N/N_{\text{Av}}$.

La masse moléculaire est m , la masse molaire est $M = N_{\text{Av}} \times m$.

Ces molécules occupent le volume V .

1- Les définitions :

La vitesse quadratique moyenne, \bar{v} : $\bar{v}^2 := \langle \vec{v}^2 \rangle := \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$
 La concentration moléculaire η : $\eta = N/V$
 La concentration molaire $[C]$: $[C] := n/V := \eta/N_{\text{Av}}$
 La masse volumique ρ : $\rho := \eta m = [C] M$

2- L'expression de l'énergie cinétique de translation

$$\boxed{\langle E_{tr} \rangle = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k_B T} \quad (8.1)$$

où k_B est la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$). La relation 8.1 est la relation de définition de la température cinétique T .

3- Les diverses expressions de la pression

$$P = \frac{2}{3} \eta \langle E_{tr} \rangle := \eta k_B T \quad (8.2)$$

$$\boxed{P = [C] R T} \quad (8.3)$$

avec $R = N_{\text{Av}} \times k_B \simeq 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (on écrit aussi $8,31 \text{ J K}^{-1}$).

En introduisant la masse volumique il vient

$$P = \frac{k_B}{m} \rho T := \frac{R}{M} \rho T \quad (8.4)$$

L'une quelconque des expressions équivalentes 8.2, 8.3 et 8.4 constitue ce que l'on appelle "**l'équation d'état**" du gaz parfait. Celle-ci exprime que, pour un gaz donné (R/M donné), P est fixé dès que l'on fixe ρ et T . Ainsi on ne peut pas imposer simultanément une masse volumique, une température et une pression arbitraires.

La description macroscopique de l'état du gaz est complète lorsqu'on connaît P , ρ et T . Ces quantités sont des "**variables d'état**". Elles ne sont pas indépendantes. Seules deux d'entre elles peuvent être fixées arbitrairement (par exemple : la masse volumique et la température ou la pression et la température), la troisième variable s'en déduit grâce à l'équation d'état. On dit que "**la variance**" du système est 2.

L'équation d'état est souvent écrite sous la forme d'une relation entre le volume V occupé par n moles, la pression P et la température T . Lorsque n moles occupent le volume V il vient $\rho = nM/V$ où M est la masse molaire. En remplaçant cette expression de ρ dans l'équation d'état on trouve la "**loi des gaz parfaits**" :

$$PV = nRT \quad (8.5)$$

8.1 Equipartition de l'énergie

Il nous faut maintenant décrire les raisons pour lesquelles la chaleur spécifique C_v dépend de la nature du gaz (en particulier de son atomicité voir le tableau page 82).

Une molécule constituée de a atomes est assimilée à un corps formé de a points matériels (les noyaux où se concentre la quasi totalité de la masse) reliés entre eux par des liaisons chimiques. La position et la forme de la molécule sont complètement déterminées lorsqu'on connaît la position des a points dans l'espace. La position de chaque point est déterminée par ses trois coordonnées dans un repère donné. Il faut donc connaître $3a$ nombres pour déterminer complètement la position et la forme de la molécule dans l'espace. On dit que la molécule présente $3a$ **degrés de liberté** géométriques.

Une molécule monoatomique possède 3 ddl géométriques (ddl = degré de liberté) qui fixent sa position. Lorsque les 3 coordonnées varient avec le temps, cette molécule se déplace ; elle possède alors une **énergie cinétique de translation**.

Une molécule diatomique possède 6 ddl géométriques. La position de son centre d'inertie est fixée par ses trois coordonnées. A ces trois ddl correspondent l'énergie cinétique de translation.

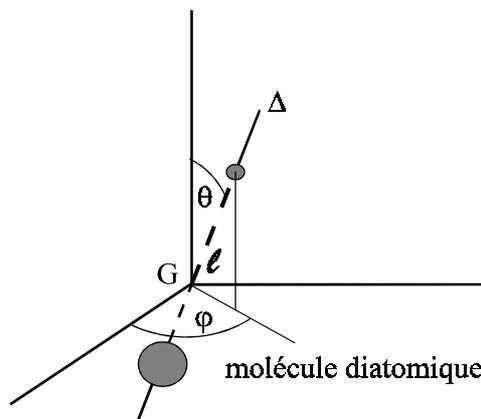


fig. 8.1

La position du centre d'inertie, G de la molécule étant fixée, l'axe Δ qui porte les noyaux atomiques peut alors être orienté arbitrairement dans l'espace. Pour en connaître l'orientation il faut connaître les deux angles θ et φ de la figure 8.1, ce qui correspond à 2 ddl. Lorsque ces angles varient avec le temps, la molécule tourne autour de G ; elle possède une **énergie cinétique de rotation**.

Mais la molécule n'est pas indéformable. La distance, ℓ , entre les noyaux atomiques est susceptible de varier; il faut fixer ℓ pour fixer la forme de la molécule. Ce degré de liberté complète à 6 le nombre total des ddl. Lorsque ℓ varie, la molécule vibre. L'énergie correspondante est l'**énergie de vibration**. C'est la somme de l'énergie potentielle de liaison (cf. la section 4.4) et de l'énergie cinétique des masses dans le mouvement de vibration.

L'analyse peut se poursuivre dans le cas de molécules polyatomiques quelconques. L'énergie cinétique de translation reste toujours associée aux trois ddl du centre d'inertie de la molécule.

Nous résumons sous forme de tableau la discussion précédente.

Mouvement :	Translation	Rotation	Vibration
<i>Energie :</i>	<i>cinétique</i>	<i>cinétique</i>	$\left\{ \begin{array}{l} \textit{cinétique et} \\ \textit{potentielle} \end{array} \right.$
gaz monoatomique :	3 ddl	0 ddl	0 ddl
gaz diatomique :	3ddl	2ddl	1 ddl

Le gaz étant enfermé dans une enceinte, des échanges d'énergie se produisent lors des collisions avec la paroi. A chaque degré de liberté correspond la possibilité de stocker de l'énergie sous forme cinétique ou potentielle. Un degré de liberté et une forme d'énergie correspondent à un "récipient" d'énergie. A l'équilibre thermodynamique tous les "récipients" possèdent la **même énergie moyenne** $\frac{1}{2}k_B T$.

Cette propriété remarquable que l'on peut démontrer rigoureusement sous certaines hypothèses[†] est connue comme "**l'équipartition de l'énergie**". Bien entendu, le résultat est de nature statistique, il porte sur l'énergie moyenne d'une population nombreuse de molécules.

L'équipartition de l'énergie a plusieurs conséquences que nous allons évoquer.

8.1.1 Chaleur spécifique à volume constant.

On vérifie immédiatement que l'énergie moyenne d'une molécule de gaz parfait monoatomique est $3 \cdot \frac{1}{2}k_B T$, ce qui est l'expression 8.1.

Pour un gaz parfait diatomique, l'énergie moyenne d'une molécule se répartit comme il est indiqué dans le tableau suivant.

	Translation	Rotation	Vibration
<i>Energie :</i>	<i>cinétique</i>	<i>cinétique</i>	$\left\{ \begin{array}{l} \textit{cinétique et} \\ \textit{potentielle} \end{array} \right.$
Nb de formes d'énergies différentes	1	1	2
ddl	3	2	1
<i>Energie moyenne :</i>	$3 \times 1 \times \frac{1}{2}k_B T$	$2 \times 1 \times \frac{1}{2}k_B T$	$1 \times 2 \times \frac{1}{2}k_B T$

L'énergie mécanique moyenne d'une molécule est le total de la dernière ligne du tableau, soit $\frac{7}{2}k_B T$. L'énergie interne, U_{mol} , d'une mole de gaz parfait est la somme de l'énergie mécanique des molécules qui la constitue. Dans tous les cas, que la molécule

[†]Les énergies doivent être des formes quadratiques des positions et des vitesses.

soit monoatomique ou polyatomique on trouve $U_{mol} = C_v T$. L'énergie interne de n moles s'écrit donc

$$\boxed{U = n C_v T} \quad (8.6)$$

Le coefficient C_v est la chaleur spécifique molaire à volume constant (voir la définition page 81). Dans le cas du gaz diatomique il vient $C_v = \frac{7}{2} N_{Av} k_B = \frac{7}{2} R$.

Une masse M de gaz de masse molaire $M := N_{Av} m$ est formée de $n = M/M$ moles. Son énergie interne s'écrit donc

$$U = \frac{M}{M} \cdot C_v T := M \cdot c_v T \quad (8.7)$$

où $c_v := C_v/M$ est la *chaleur massique du gaz à volume constant* (en $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$).

Le tableau ci-dessous donne, pour divers gaz, les valeurs mesurées (V.M.) à la température 300 K sous la pression d'une atmosphère ($\simeq 10^5 \text{ Pa}$).

V.M. :		He	O ₂	N ₂	H ₂
	$C_v/R =$	1,5	2,53	2,49	2,45

Le résultat obtenu pour un gaz diatomique ($C_v = \frac{7}{2} R$) est très différent des valeurs mesurées (V.M.). La raison en est la suivante. Tous les degrés de libertés ne sont pas toujours excités. La mécanique quantique montre qu'il y a des seuils d'énergie minimale, E_{0r} et E_{0v} , pour exciter la rotation et la vibration d'une molécule. Ce n'est pas le cas pour la translation. Par conséquent, si la molécule possède une énergie de rotation, son énergie totale E , satisfait la relation $E > E_{0r}$.

Que l'on compte ou non l'énergie de rotation et l'énergie de vibration, l'énergie moyenne d'une molécules n'excède pas $d \times k_B T/2$ où le nombre de ddl est d . Toutes les molécules n'ont pas la même énergie mais celle-ci ne s'éloigne pas beaucoup de la valeur moyenne. Nous pouvons donc considérer que l'énergie, E , d'une molécule quelconque n'excède pas la valeur $10 \times d \times k_B T/2$ (sauf pour de rares exceptions).

Dans ces conditions, si la molécule possède une énergie de rotation, il vient $10 \times d \times k_B T/2 \gtrsim E > E_{0r}$. Ce qui est impossible à basse température, lorsque $k_B T \ll E_{0r}/(5d)$. A basse température, les degrés de liberté de rotation sont donc "gelés" ainsi que les degrés de liberté de vibration, seuls les ddl de translation peuvent recevoir de l'énergie et il vient $C_v = \frac{3}{2} R$.

Lorsque la température s'élève, les molécules ont la possibilité d'acquérir une énergie de rotation; les ddl de rotation se "dégèlent", $C_v = \frac{5}{2} R$, enfin à très haute température, la vibration apparaît à son tour : $C_v = \frac{7}{2} R$. Le tableau ci-dessous (V.T.) donne les valeurs théoriques compte tenu des effets de seuil qui viennent d'être décrits.

V.T. :	gaz monoatomique	gaz diatomique à très basse température	gaz diatomique à température ordinaire
	$C_v/R = \frac{3}{2} = 1,5$	$C_v/R = \frac{3}{2} = 1,5$	$C_v/R = \frac{5}{2} = 2,5$

On remarquera que, pour les gaz réels, les valeurs du tableau V.M. ci-dessus, mesurées dans des conditions usuelles, ne s'éloignent pas trop des valeurs théoriques (V.T.). De façon générale on constate une évolution de C_v avec la température, en accord avec le gel des ddl évoqué.

8.1.2 Température d'équilibre.

Deux gaz atteignent l'équilibre thermodynamique lorsqu'ils réalisent une équipartition de l'énergie entre leurs divers "récipients" respectifs. Pour réaliser cet équilibre ils doivent échanger de l'énergie. Ceci peut se produire dans une enceinte où les deux gaz sont mélangés. Mais les deux gaz peuvent aussi échanger de l'énergie par l'intermédiaire d'une cloison sans être mélangés.

Lorsque l'équilibre est réalisé, l'énergie moyenne, $\langle e \rangle$, de chaque "récipient" est la même. Les deux gaz ont donc atteint, chacun, un équilibre caractérisé par une seule et même température $T = 2 \langle e \rangle / k_B$.

Réciproquement, l'égalité des températures de deux gaz nous assure que l'énergie moyenne de chaque "récipient" ($\langle e \rangle = \frac{1}{2} k_B T$) est la même dans chacun des gaz. L'équilibre est alors réalisé.

8.1.3 Chaleur spécifique à pression constante.

Nous supposons maintenant que n mole de gaz sont contenues dans un cylindre fermé par un piston coulissant sans frottement. Sur le piston on applique une force \vec{F} constante qui maintient le gaz dans le récipient (cf. la figure 8.2 ci-dessous).

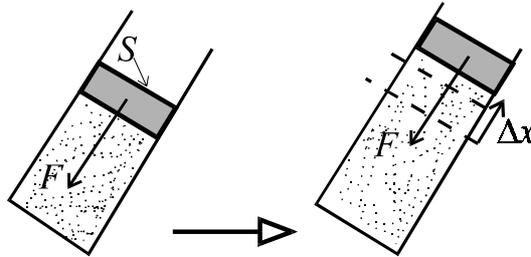


fig. 8.2

Nous supposons l'évolution assez lente pour que le système soit toujours dans une situation d'équilibre. La pression P du gaz reste donc constante ($P = F / S$ où S est la surface du piston). On fournit sous forme de chaleur l'énergie δQ par l'intermédiaire des parois. La température s'élève, les chocs des molécules sur le piston deviennent plus violents, le piston recule de la longueur Δx (pour le maintenir en position il faudrait augmenter F). Le volume de gaz augmente de $dV = S \Delta x$ et par conséquent la densité molaire, $[C]$, décroît ce qui permet à la pression de conserver sa valeur initiale malgré l'élévation de température (cf. 8.2). Un nouvel équilibre s'établit à la même pression P et à la température $T + dT$. L'énergie interne du gaz s'est accrue de $dU = n C_v dT$ où C_v est sa chaleur spécifique molaire à volume constant (cf. la relation 8.6).

Il faut ici être très attentif car nous voulons calculer l'énergie, δW , reçue par le système gazeux. Il faut donc calculer le travail des forces qui agissent sur le système gazeux (et non le travail des forces qu'exercent le système gazeux sur le piston). Ce travail est celui de la force représentée sur la figure 8.2; il est résistant donc négatif (car le déplacement et la force sont de sens contraire dans le cas considéré).

On trouve donc $\delta W = -F \Delta x = -(F/S) \cdot (S \Delta x)$. On obtient la formule très générale :

$$\boxed{\delta W = -P \cdot dV} \quad (8.8)$$

Lors de l'évolution, l'énergie interne a subi la variation $dU = n C_v dT = \delta Q + \delta W$ on en déduit $\delta Q = n C_v dT + P dV$.

Nous utilisons maintenant la loi des gaz parfaits. Une petite variation des diverses quantités en présence dans la relation 8.5 conduit à l'expression $P dV = n R dT$ (en effet, P est maintenue constant). On obtient $\delta Q = n C_v dT + n R dT$. On définit la chaleur spécifique molaire correspondant à la transformation considérée comme le rapport $\frac{\delta Q}{n dT}$. La pression restant constante dans la transformation considérée, la chaleur spécifique molaire est ici appelée "**chaleur spécifique molaire à pression constante**", elle est notée C_p . Il vient $\delta Q := n C_p dT = n (C_v + R) dt$ d'où

$$\boxed{C_p - C_v = R} \quad (8.9)$$

C'est la relation de Mayer.

8.2 Mélange de gaz parfaits

Considérons un mélange de gaz parfaits occupant le volume V à l'équilibre thermodynamique. Ces divers gaz ont pour masse molaire M_1, M_2, \dots, M_K . Le mélange est constitué de N_1, N_2, \dots, N_K molécules de chacun des gaz, soient n_1, n_2, \dots, n_K moles. Posons $n = n_1 + n_2 + \dots + n_K$ et $N := N_1 + N_2 + \dots + N_K$.

La proportion moléculaire (ou molaire) du gaz n° j dans le mélange est $x_j = n_j/n = N_j/N$.

Le choc des molécules du gaz n° j sur une paroi y engendre une pression P_j , c'est "**la pression partielle**" du gaz n° j dans le mélange. La force qui s'exerce sur la surface S de paroi est la somme des forces dues à chaque espèce de gaz : $F = P_1 S + P_2 S + \dots + P_K S$. Cette force est aussi égale à PS où P est la pression totale du mélange de gaz. On obtient ainsi la loi de Dalton

$$\boxed{P = P_1 + P_2 + \dots + P_K} \quad (8.10)$$

La pression total d'un gaz est la somme des pressions partielles de ses constituants.

L'équilibre thermodynamique étant atteint, l'énergie cinétique de translation moyenne est la même pour chacune des molécules des divers gaz (équipartition de l'énergie). Cette énergie, notée $\langle E_{tr} \rangle$, définit la température commune à chacun des gaz : $\langle E_{tr} \rangle := \frac{3}{2} k_B T$. La relation 8.2 donne l'expression de la pression partielle de chacun des gaz : $P_j = [C_j] RT$ avec $[C_j] := n_j/V$. On trouve alors

$$\boxed{P_j V = n_j RT} \quad (8.11)$$

Ainsi, dans l'enceinte de volume V chacun des gaz parfaits "ignore" les autres et se comporte comme un gaz parfait qui occuperait, seul, tout le volume V .

Additionnons membre à membre les K égalités précédentes correspondant aux divers gaz en présence ; on trouve $(P_1 + P_2 + \dots) V = (n_1 + n_2 + \dots) RT$ soit encore

$$PV = n RT \quad (8.12)$$

Un mélange de gaz parfaits suit la loi des gaz parfaits.

Introduisons la masse volumique ρ du mélange : $\rho = (n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots) / V$. Cette expression, ainsi que la définition de x_j donnée plus haut permet d'obtenir la relation $V = n (x_1 M_1 + x_2 M_2 + \dots) / \rho$. En utilisant cette valeur dans la relation 8.12, on obtient une loi semblable à 8.4 :

$$\boxed{P = \frac{R}{M} \rho T \quad \text{avec} \quad M = x_1 M_1 + x_2 M_2 + \dots + x_K M_K} \quad (8.13)$$

Le mélange se comporte donc comme un gaz parfait de masse molaire M .

Ainsi l'air est constitué principalement de deux gaz, le gaz n° 1 est de l'oxygène O_2 (avec $x_1 = 1/5$ et $M_1 = 32$ g), le gaz n° 2 est de l'azote N_2 (avec $x_2 = 4/5$ et $M_2 = 28$ g). L'air, assimilé à un gaz parfait, a donc une masse molaire $M = 32/5 + 28 \times 4/5 \simeq 29$ g.

L'énergie interne du mélange de gaz est la somme des énergies de chacune des molécules du mélange; c'est donc la somme des énergies internes de ses constituants

$$\begin{aligned} U &= U_1 + U_2 + \dots + U_K \text{ avec } U_j = n_j C_{vj} T \text{ soit} \\ U &= n C_v T \text{ avec } C_v = x_1 C_{v1} + x_2 C_{v2} + \dots + x_K C_{vK} \end{aligned} \quad (8.14)$$

où C_{vj} est la chaleur spécifique molaire à volume constant du gaz n° j .

Chapitre 9 CHALEUR ET TRAVAIL

9.1 Introduction

Nous avons vu que l'énergie interne d'un gaz parfait était une énergie mécanique répartie entre les diverses molécules constituant le gaz. Pour modifier l'énergie interne du gaz on peut lui fournir de l'énergie sous forme de travail ou de chaleur.

Dans le cas de l'enceinte de la figure 8.2, le travail peut être fourni en déplaçant le piston, quant à la chaleur elle est fournie en chauffant le gaz. Elle se transmet à travers la paroi de l'enceinte grâce à l'agitation thermique. Les façons de procéder sont si différentes que pendant longtemps on a cru que la chaleur et le travail étaient de nature différentes. L'unité de quantité de chaleur est la calorie (cal) : c'est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température de 1 g d'eau à la pression atmosphérique[†]. Depuis les expériences de Joule (vers 1840) nous savons que la calorie est une énergie et, par conséquent, qu'il est possible de l'exprimer en joules ($1 \text{ cal} \simeq 4,185 \text{ J}$).

Travail et chaleur sont deux formes d'énergie. Les quantités de travail et de chaleur s'expriment donc avec les mêmes unités, le joule. Elles ne sont cependant pas complètement équivalentes.

Considérons le système macroscopique isolé décrit par la fig. 9.1.

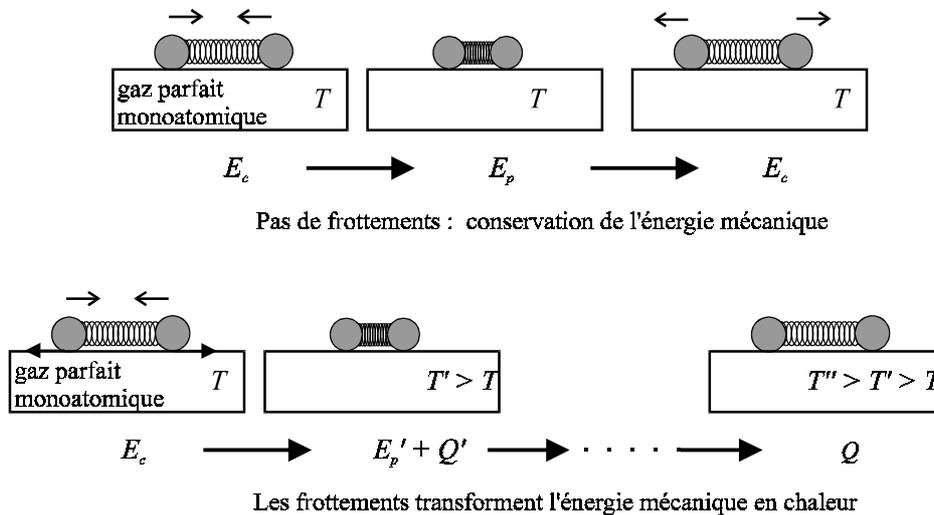


fig. 9.1 : Transformations des diverses formes d'énergie.

[†]Pour l'usage courant il suffit de retenir la définition donnée ici. Il y a cependant plusieurs définitions précises de la calorie, calorie entre $14,5^\circ\text{C}$ et $15,5^\circ\text{C}$ ou entre $3,5^\circ\text{C}$ et $4,5^\circ\text{C}$, calorie moyenne entre 0°C et 100°C , calorie thermochimique ($1 \text{ cal} := 4,184 \text{ J}$), etc. Le taux de conversion varie de $4,184 \text{ J/cal}$ à $4,19012 \text{ J/cal}$ selon la définition utilisée.

Les masses oscillent. A un moment où le ressort passe par son état de repos, leur énergie cinétique est maximale, elle vaut E_c . En l'absence de frottement l'énergie cinétique E_c se transforme intégralement en une énergie potentielle élastique, E_p , stockée dans le ressort, puis l'énergie potentielle du ressort se transforme intégralement en énergie cinétique sans que la température du gaz ne soit modifiée. Après une oscillation complète le système se retrouve dans son état initial. Il a décrit un cycle. En l'absence de frottement, le cycle recommence, tandis que le reste de l'Univers n'est pas modifié et que la température du gaz reste inchangée.

Si les frottements sont importants, ils freinent les masses. Dans le cas d'un frottement visqueux, celles-ci finissent par s'immobiliser dans la position d'équilibre mécanique. L'énergie potentielle est alors nulle, de même que l'énergie cinétique. L'énergie mécanique initiale E_c s'est transformée en énergie mécanique d'agitation thermique : ce que l'on appelle "chaleur" et que l'on note Q . Cette chaleur élève la température du système, en particulier celle du gaz.

A ce stade, suivant le principe de conservation de l'énergie on en déduit que E_c et Q sont de même nature, qu'ils représentent la même quantité d'énergie et peuvent s'exprimer avec la même unité : le joule.

Cependant, la transformation de E_c en Q étant achevée, le système cesse d'évoluer. L'énergie Q ne se transforme pas spontanément en énergie mécanique du système $\{masses, ressort\}$ car les masses restent immobiles à la fin du processus. On peut essayer d'utiliser un système auxiliaire, S , pour extraire l'énergie apportée au gaz et la transformer en énergie mécanique pour restaurer l'état initial du ressort et des masses. C'est possible, mais en fin d'opération l'Univers aura nécessairement été modifié[†].

Nous en déduisons que les diverses formes d'énergie se regroupent en deux familles.

1. Les diverses formes d'énergie de la première famille, peuvent se transformer intégralement les unes dans les autres au cours de cycles qui laissent l'Univers inchangé. C'est le cas des énergies cinétique et potentielle et plus généralement des formes d'énergie appelées "*travail*"[‡].

2. La "*chaleur*" appartient à la seconde famille. Un travail est susceptible de se transformer intégralement en chaleur mais cette chaleur ne peut pas se retransformer en travail sans une modification de l'Univers.

La distinction précédente est de nature macroscopique. Au niveau microscopique toutes les énergies sont de même nature. C'est le désordre lié à la nature statistique des états macroscopiques qui engendre cette distinction.

9.2 La chaleur

Des corps à des températures différentes peuvent échanger spontanément de la chaleur : du corps le plus chaud vers le corps le plus froid. L'équilibre est atteint lorsque les températures des deux corps sont les mêmes.

Les échanges de chaleur peuvent s'effectuer par conduction, convection ou rayonnement.

9.2.1 La conduction.

Le transfert de chaleur s'effectue par conduction entre les objets en contact thermique, c'est à dire par transmission de proche en proche de l'agitation thermique.

[†]C'est une caractéristique des phénomènes "dissipatifs" comme les frottements.

[‡]Le travail n'est pas vraiment une énergie, c'est un moyen par lequel on modifie la quantité d'énergie stockée par un système. Cependant par abus de langage on désigne par "travail" les formes d'énergie de la première famille.

Soient deux objets à des températures T_1 et T_2 reliés par une barre de cuivre de section droite S et de longueur ℓ . Nous supposons $T_1 < T_2$.

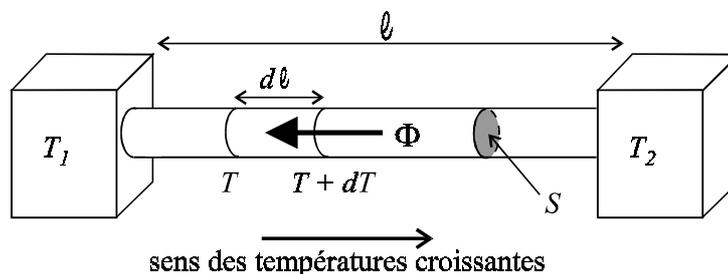


fig. 9.1 : Echange de chaleur par conduction.

Le flux de chaleur Φ est la quantité de chaleur, ΔQ , transférée du corps chaud au corps froid, divisée par le temps Δt nécessaire à son transfert : $\Phi = \Delta Q / \Delta t$. Le flux Φ est proportionnel à la section droite S , au gradient de température supposé uniforme, $dT/d\ell = (T_2 - T_1)/\ell$, et à un coefficient, k , la "conductivité" thermique du matériau (ici, le cuivre).

$$\Phi = -kS \cdot \frac{dT}{d\ell}$$

Le signe " - " signifie que le flux de chaleur s'écoule dans le sens des températures décroissantes ($dT/d\ell < 0 \Rightarrow \Phi > 0$), du corps chaud vers le corps froid. Les unités sont les suivantes : $\Phi = \Delta Q / \Delta t$ s'exprime en watts ($J/s = W$), $dT/d\ell$ en $K m^{-1}$ et S en m^2 . Par conséquence k s'exprime en $W m^{-1} K^{-1}$.

Les métaux sont bons conducteurs, pour le cuivre $k = 400 W m^{-1} K^{-1}$; par contre, l'eau ($k = 0,59 W m^{-1} K^{-1}$), l'air ($k = 0,024 W m^{-1} K^{-1}$) et la laine de verre ($k = 0,04 W m^{-1} K^{-1}$) sont des isolants thermiques.

9.2.2 La convection.

Dans les fluides la chaleur peut être emportée par le mouvement du fluide lui-même. Un radiateur élève la température de l'air en son voisinage. L'air se dilate. Moins dense que l'air environnant, l'air chaud s'élève et est remplacé par de l'air froid qui arrive par dessous. L'air chaud se refroidit au contact des murs. Les courants ainsi créés sont les courants de convection.

Des phénomènes de ce type se produisent à grande échelle dans les océans, ou dans l'atmosphère terrestre ("cheminée équatoriale").

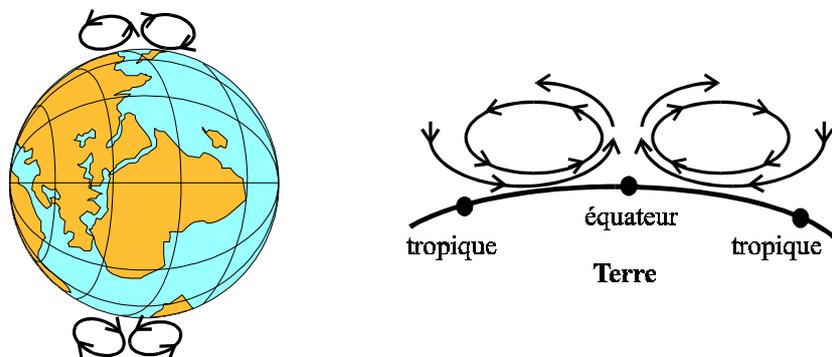


fig. 9.2 : La "cheminée" équatoriale.

Le Soleil chauffe la Terre et l'air au niveau de l'équateur, créant ainsi un mouvement ascendant. L'air retombe au niveaux des tropiques, créant une zone de haute pression favorable au développement des déserts[†].

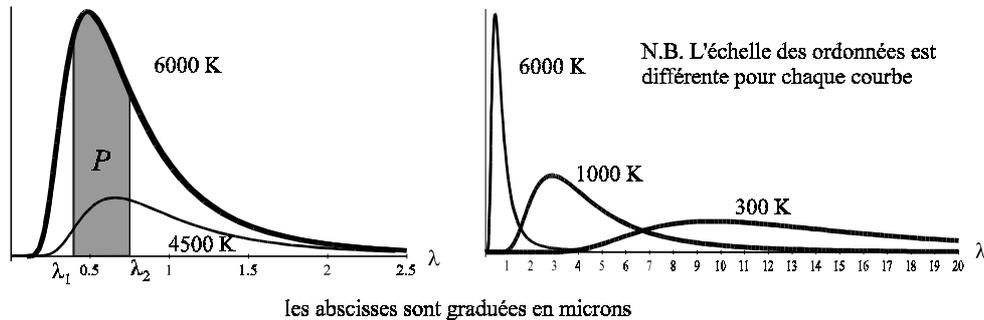
9.2.3 Le rayonnement.

Les molécules sont neutres en moyenne mais les charges positives des noyaux et les charges négatives des électrons n'y sont pas réparties uniformément. A l'équilibre thermodynamique, l'agitation thermique provoque le mouvement de ces charges ce qui est source d'un rayonnement électromagnétique appelé "rayonnement d'équilibre thermodynamique" ou "rayonnement du corps noir", car le rayonnement d'équilibre thermodynamique est le rayonnement du noir de fumée qui est une substance noire à la température ordinaire (l'émission se situant dans le domaine infrarouge[‡]). En réalité, la plupart des corps n'émettent pas un rayonnement de corps noir mais cependant un rayonnement de même type (quoique moins intense pour une même température). Ce rayonnement dépend de divers facteurs caractéristiques, en particulier de la surface du corps. Il s'y superpose parfois des raies de forte intensité. C'est le cas pour un gaz chaud où les raies d'émissions sont caractéristiques des molécules et des atomes qui entrent dans la composition du gaz.

La structure du rayonnement d'équilibre thermodynamique dépend de la température, T , et seulement de la température. La densité d'énergie du rayonnement d'équilibre thermodynamique, ρ , s'exprime en J m^{-3} . On démontre la relation

$$\rho = aT^4 \quad \text{avec} \quad a \simeq 7,6 \times 10^{-16} \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-4}$$

La première courbe de la figure 9.3 est construite de telle sorte que la surface grise représente la puissance rayonnée par les radiations dont la longueur d'onde est comprise entre λ_1 et λ_2 . Une telle courbe représente *le spectre du rayonnement*. Les autres courbes de la figure 9.3 représentent le spectre de rayonnement du corps noir à diverses températures.



La surface P est proportionnelle à la puissance émise par les rayonnements de longueurs d'onde comprises entre λ_1 et λ_2 (correspondant ici au domaine visible).

fig. 9.3 : Rayonnement du corps noir à diverses températures.

Le Soleil rayonne comme un corps noir à 6000 K environ. Son rayonnement éclaire la Terre où il est partiellement réfléchi et partiellement absorbé par l'atmosphère, les objets, les plantes et les divers être vivants.

Les chauffe-eau solaires sont noirs car les corps noirs (à la température ordinaire) absorbent bien l'énergie rayonnante. Au contraire, pour s'en protéger, on s'habille parfois dans le nord de l'Afrique d'une djellaba blanche (ou claire) qui réfléchit beaucoup plus la lumière.

[†]Ce mécanisme n'est pas le seul à expliquer les mouvements de convection observés dans l'atmosphère.

[‡]Pour une classification des rayonnements électromagnétiques, se reporter au chapitre 3 de l'introduction.

Les plantes et la terre absorbent la lumière visible. Sur Terre, leur température est de l'ordre de 300 K, elles réémettent donc principalement dans le domaine infrarouge (en effet, sur la fig. 9.3, on vérifie qu'à 300 K le rayonnement est négligeable pour $\lambda < 4 \mu\text{m}$). Il se trouve que le verre n'est pas transparent pour ces radiations. Ainsi sous une serre, la lumière visible est absorbée mais les radiations infrarouges émises restent piégées. La température s'élève : c'est *l'effet de serre*.

L'atmosphère joue le même rôle que les vitres d'une serre. Certaines molécules (CO_2 , CH_4) absorbent le rayonnement en provenance de la Terre et n'en renvoie pas la totalité vers l'espace. Une partie est renvoyée vers la Terre elle-même. L'effet de serre est une cause du réchauffement de la planète constatée à diverses époques. Aujourd'hui, l'activité humaine contribue de façon notable, semble-t-il, à l'accroissement de cet effet.

9.2.4 L'équilibre thermique.

Nous avons vu que l'énergie interne d'un gaz est l'énergie mécanique de ses molécules. La notion d'énergie interne concerne en fait bien d'autres domaines, l'énergie électromagnétique ou l'énergie chimique par exemple. De façon générale, toutes formes d'énergie confondues, **tout système peut être considéré comme un réservoir d'énergie. L'énergie stockée, U , est "l'énergie interne du système"**.

Conventions. Considérons un système qui échange avec l'extérieur de la chaleur seulement. La variation de son énergie interne est dU ; dans ce cas on la note δQ . La chaleur δQ est une quantité **algébrique** "reçue" par le système. On utilise les conventions de langage suivantes :

$\delta Q > 0$: on dit que le système "reçoit" la quantité de chaleur $|\delta Q|$.

$\delta Q < 0$: on dit que le système "fournit" (ou perd) la quantité de chaleur $|\delta Q|$.

Ainsi un système qui "reçoit une quantité négative" de chaleur est un système qui "perd" de l'énergie et "fournit" de la chaleur à l'extérieur.

Capacité calorifique et chaleur spécifique. Lorsqu'un corps reçoit une quantité de chaleur δQ , sa température varie de dT :

$$\boxed{\delta Q = \mathbb{C}dT} \quad (9.1)$$

où \mathbb{C} est la "**capacité calorifique du corps**" (en JK^{-1}). Une masse M d'un matériau homogène présente la capacité calorifique $\boxed{\mathbb{C} = M c}$ où c est la "**chaleur massique du matériau**" (en $\text{JK}^{-1} \text{kg}^{-1}$).

De façon générale la capacité calorifique \mathbb{C} et la chaleur massique c dépendent de la nature du corps et des conditions de l'expérience. Nous en avons vu un exemple section 8.1 avec les chaleurs spécifiques à volume ou pression constante des gaz parfaits. Dans les conditions usuelles, où la pression reste constante, \mathbb{C} et c sont des grandeurs positives.

Equilibre thermique de deux corps. Considérons deux corps formant un **système isolé**, qui échangent seulement de la chaleur[†]. Quelle que soit la façon dont cet échange s'effectue, **l'énergie totale du système reste constante**. C'est le *principe de conservation de l'énergie* (cf. le chapitre 5).

Initialement l'un des corps de capacité calorifique \mathbb{C}_1 est à la température T_1 . L'autre corps de capacité calorifique \mathbb{C}_2 est à la température T_2 .

[†]C'est pratiquement le cas pour les corps solides et liquides sans interactions mécaniques mutuelles.

L'équilibre thermique est réalisé lorsque les températures des deux corps sont égales (cf. § 8.1.2, page 87). Soit T la température d'équilibre.

Les variations d'énergie interne de chacun des corps entre l'état initial et l'état final sont notées ΔU_1 et ΔU_2 . Nous supposons que les capacités calorifiques restent constantes, indépendamment de la température[‡]. En utilisant les définitions précédentes ainsi que la loi physique 9.1 nous obtenons

$$\Delta U_1 := \Delta Q_1 = C_1 (T - T_1) \quad \text{et} \quad \Delta U_2 := \Delta Q_2 = C_2 (T - T_2) \quad (9.2)$$

L'énergie interne du système est la somme des énergies internes des deux corps. Elle reste constante car le système est isolé. Ainsi $\Delta U := \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$. Les relations 9.2 conduisent alors à l'équation de l'équilibre thermique qui permet de calculer la température d'équilibre final

$$C_1 (T - T_1) + C_2 (T - T_2) = 0 \Leftrightarrow T = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2} \quad (9.3)$$

Supposons que T_1 soit la température du corps le plus froid : $T_1 < T_2$. Les capacités calorifiques C_1 et C_2 étant positives la relation 9.3 implique $T_1 < T < T_2$. Le corps froid s'est réchauffé et le corps chaud s'est refroidi.

La chaleur reçue par le corps froid est $C_1 (T - T_1)$. La chaleur perdue par le corps chaud est $-C_2 (T - T_2) = C_2 (T_2 - T)$. Ces deux quantités sont positives. L'équation d'équilibre s'écrit encore $C_1 (T - T_1) = C_2 (T_2 - T)$; elle signifie que **la chaleur perdue par le corps chaud est égale à la chaleur reçue par le corps froid**.

9.3 Le travail

Le travail reçu par un système est le travail des forces extérieures qui agissent sur le système.

9.3.1 Le travail reçu par un système.

Considérons un système dont l'enveloppe est un cylindre indéformable de section S , fermé par un piston coulissant sans frottement sur lequel l'extérieur applique une force constante $F = F_{ext} = P_{ext} S$ (cf. figure 9.4). Le cylindre et le piston sont considérés comme des éléments du système.

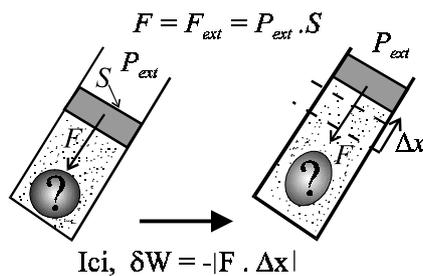


fig. 9.4

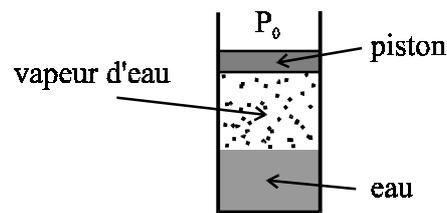


fig. 9.5

Le volume du système est V . Lors d'une évolution élémentaire, V varie de dV . Le piston se déplace de Δx . La pression exerce sur le système une force "extérieure" dont le travail est $\delta W = \pm |F_{ext} \cdot \Delta x| = \pm |P_{ext} S \Delta x|$ où P_{ext} est la pression[†] qui agit

[‡]Cette propriété est bien vérifiée dans les conditions usuelles.

[†] P_{ext} peut être la pression du gaz extérieur ou le rapport F/S de la force F à la surface S du piston, F étant la force appliquée au piston normalement à sa surface.

à l'extérieur du piston. Le signe (+ ou -) dépend de la nature du travail (moteur ou résistant). Dans le même temps le volume du système varie de $dV = \mp |S\Delta x|$, on obtient donc l'expression

$$\boxed{\delta W = -P_{ext} \cdot dV} \quad (9.4)$$

Remarquons que seules les variables externes[‡] P_{ext} et V apparaissent dans cette expression. **Cette expression très générale s'applique en l'absence de forces à distances extérieures au système qui seraient susceptibles de fournir du travail**, ce que nous supposons toujours (sauf mention contraire explicite).

L'expression 9.4 est valide même si la pression à l'intérieur du cylindre n'est pas définie (mouvements violents de convections, turbulence, etc.). Cependant si l'évolution est quasi statique (très lente) et qu'à chaque instant un équilibre règne entre l'intérieur et l'extérieur, la pression extérieure est égale à la pression, P , du système et la relation précédente s'écrit $\delta W = -P \cdot dV$.

Exemple. Calculons le travail reçu par le système de la figure 9.5, lors de la vaporisation d'une masse $m = 1$ g d'eau de façon quasi statique à la pression atmosphérique $P_0 \simeq 10^5$ Pa. La pression étant égale à la pression atmosphérique, la température d'équilibre est déterminée : $T \simeq 373$ K (soit 100°C).

Nous supposons que, seule, la vapeur d'eau surmonte le liquide. La masse volumique de la vapeur d'eau est ρ_v , celle de l'eau liquide est ρ_ℓ . La variation de volume est donc $\Delta V = m/\rho_v - m/\rho_\ell$ (où m/ρ_v est le volume de gaz apparu et m/ρ_ℓ le volume de liquide qui a disparu par vaporisation). Cette variation de volume s'effectue à pression constante, $P_{ext} = P_0$. D'après la relation 9.4, le travail reçu est $\delta W = -P_0(m/\rho_v - m/\rho_\ell)$. Assimilons la vapeur d'eau à un gaz parfait de masse molaire $M = 18$ g. L'équation d'état des gaz parfaits 8.4 nous donne $\rho_v = (MP_0)/(RT) \simeq 0,6$ kg m⁻³ tandis que $\rho_\ell \simeq 10^3$ kg m⁻³. On obtient alors la relation $\delta W \simeq -P_0 m/\rho_v \simeq -170$ J.

Supposons maintenant que l'ébullition ait lieu de façon quelconque, d'une façon non nécessairement quasi statique, mais que, cependant, l'équilibre s'établisse après un certain temps.

L'eau bouillonne, des courants de convection apparaissent aussi bien dans la vapeur d'eau que dans le liquide, le piston subit des oscillations d'amplitudes variables avant de se stabiliser. La pression de vapeur pendant toute cette période est un concept dénué de signification car la pression dépend de l'endroit et de l'instant où on la mesure. Par contre la pression extérieure est bien définie, c'est P_0 . Au cours du temps, V a varié de façon chaotique mais il existe une équation d'état pour l'eau liquide et pour sa vapeur. Le volume est donc une fonction de la pression et de la température. Les états final et initial étant des états d'équilibre à la même pression, P_0 , et à la même température, T , que précédemment, la variation de volume est encore ΔV . Le travail des forces extérieures est donc celui que nous avons déjà calculé lors de l'évolution quasi statique. Cette discussion montre qu'il est parfois possible de calculer le travail reçu par un système sans que l'on soit capable de décrire précisément son évolution au cours du temps.

9.3.2 La représentation de Clapeyron.

Lorsque le système subit une **évolution quasi statique**, les variables d'état sont définies à chaque stade de l'évolution. On peut représenter les transformations de P et V dans le plan V - P . On obtient ainsi la *représentation de Clapeyron* de l'évolution.

Pour calculer le travail reçu, nous devons sommer tous les travaux élémentaires $-P_{ext} dV$. Souvent la relation $P = P_{ext}$ est satisfaite. Dans ce cas, en l'absence de forces dissipatives (sans frottements), on peut obtenir le travail W , reçu par le système, à partir

[‡]Les variables "externes" peuvent être déterminées sans que la connaissance de l'état du système soit nécessaire, ni même qu'il soit défini.

de sa représentation de Clapeyron. Mais il est aussi possible d'obtenir parfois W sans connaître l'état du système.

Premier exemple. Le système est en contact avec un thermostat à la température T . Les évolutions se produisent donc à température constante, on dit qu'elles sont "**isothermes**". L'évolution isotherme du système formé par n moles d'un gaz parfait est représentée par l'hyperbole d'équation $PV = nRT = cte$. Sur la figure 9.6-a) nous avons représenté les fonctions $V \mapsto P$ et $V \mapsto P_{ext}$ pour diverses températures; ces deux fonctions sont les mêmes car $P = P_{ext}$.

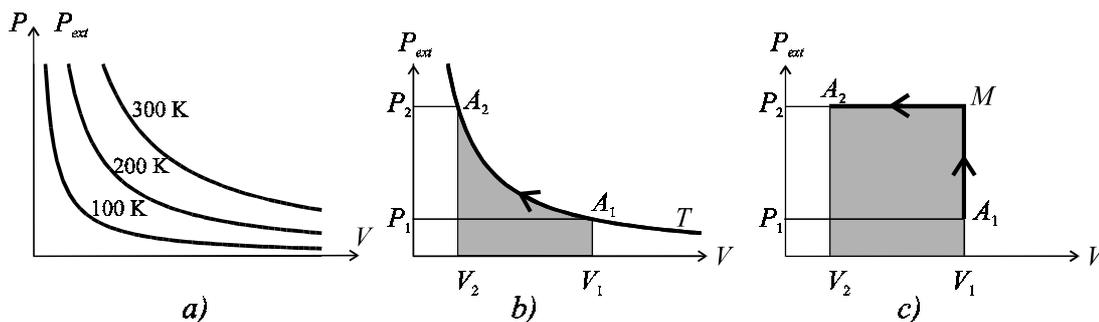


fig. 9.6

Lorsque le système évolue de l'état représenté par A_1 à l'état représenté par A_2 en suivant l'isotherme de la figure 9.6-b), il reçoit un travail W_b qui est l'intégrale de V_1 à V_2 de $\delta W = -P_{ext} dV = -P dV$

$$W_b) = \int_{V_1}^{V_2} -P dV = \int_{V_1}^{V_2} -nRT \frac{dV}{V} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (9.5)$$

W_b) est l'aire de la surface grise (aire algébrique).

Deuxième exemple. Le système est en contact avec un thermostat à la température T comme dans le cas précédent. Supposons que l'on passe de A_1 à A_2 sans se soucier de maintenir une évolution quasi statique du système. On élève brusquement la pression extérieure de P_1 à P_2 à l'instant t_0 (en augmentant la force F de la figure 9.4 par exemple). Le volume ne change pas instantanément et à l'instant t_0 , sa valeur reste V_1 . Le point M de la figure 9.6-c) représente le nouveau couple des valeurs $\{V, P_{ext}\}$. Le système entreprend alors une évolution indescriptible. Ni la pression, ni la température ne sont uniformes dans le cylindre; cependant la pression extérieure reste constante $P_{ext} = P_2$. Le piston oscille et le point $\{V, P_{ext}\}$ oscille de M à A_2 (sur la droite $P = P_2$) pour finalement se stabiliser en A_2 lorsque les mouvements se sont amortis et que l'équilibre thermique avec le réservoir est réalisé[†].

Le travail élémentaire δW reçu par le système est $\delta W = -P_{ext} dV = -P_2 dV$. Le travail total est $W_c) = -P_2 (V_2 - V_1)$ soit encore

$$W_c) = -P_2 V_2 + \frac{P_2}{P_1} P_1 V_1 = nRT \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right) = nRT \left(\frac{V_1 - V_2}{V_2} \right) \quad (9.6)$$

Remarquons que $W_b) \neq W_c)$. Le travail W dépend de la façon dont le système passe de l'état initial à l'état final. **Le travail reçu par un système n'est pas une fonction d'état** (voir la définition page 61).

[†]Remarquons qu'à chaque instant, V représente le volume du système mais que P_{ext} n'est pas la pression du système car celle-ci n'est définie que dans l'état initial A_1 et dans l'état final A_2 où elle est uniforme. Le diagramme 9.6-c) ne représente pas l'évolution du système mais celle des variables extérieures.

Chapitre 10

LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Le premier principe de la thermodynamique postule que **l'énergie interne d'un système thermodynamique, U , est une fonction d'état.**

10.1 Energie interne et enthalpie

10.1.1 Energie interne.

Nous avons vu que l'énergie interne d'un gaz parfait est la somme de l'énergie mécanique des molécules qui le constituent, mais nous avons déjà souligné que la situation est, en général, beaucoup plus complexe (cf. § 9.2.4). Si l'on considère la possibilité de réactions chimiques, pour obtenir l'énergie interne d'un mélange gazeux, il faut ajouter à l'énergie mécanique une énergie chimique[†]. Celle-ci peut être partiellement libérée lors d'une réaction chimique, sous forme de chaleur par exemple. Si les particules qui constituent le système sont des ions chargés, on peut imaginer l'existence d'une énergie potentielle électrostatique supplémentaire. Il existe encore bien d'autres formes de l'énergie qui doivent être prises en considération dans le calcul de l'énergie interne d'un système.

Devant la complexité et la diversité des systèmes physiques, on ne tente pas d'exprimer l'énergie interne elle-même mais seulement ses variations. De façon générale, pour définir l'énergie interne, on pose

$$\boxed{dU = \delta W + \delta Q} \quad (10.1)$$

où dU est la variation d'énergie interne du système lorsqu'il reçoit le travail infinitésimal δW et la quantité infinitésimale de chaleur δQ .

Dans les cas qui nous intéressent, nous avons d'autre part établi la relation

$$\boxed{\delta W = -P_{ext} \cdot dV} \quad (10.2)$$

(voir ci-dessus la relation 9.4). Ainsi lorsque le volume ne varie pas on obtient

$$\boxed{V = \text{constante} \implies Q = \Delta U} \quad (10.3)$$

où ΔU est la variation d'énergie interne du système qui reçoit la quantité de chaleur Q à volume constant.

Remarque : Nous avons démontré que W n'est pas une fonction d'état (page 98), le premier principe implique alors que Q **n'est pas une fonction d'état**. En effet si Q était une fonction d'état, U étant une fonction d'état, $W = U - Q$ serait alors une fonction d'état, ce qui n'est pas le cas. Par conséquent lorsqu'on passe de l'état "1" à l'état "2", ni la chaleur ni le travail reçus par le système ne sont déterminés, seule la somme $\Delta W + \Delta Q$ est fixée et satisfait la relation $U_2 - U_1 := \Delta U = \Delta W + \Delta Q$ où U_2 et U_1 sont les énergies

[†]L'énergie chimique est l'énergie potentielle des liaisons qui relient les atomes entre eux.

internes du système dans les états "2" et "1" respectivement. Le premier principe postule que U est une fonction d'état ; ΔU ne dépend donc pas de la façon dont le système est passé de l'état "1" à l'état "2" mais seulement des états initial et final, "1" et "2". Dès lors, la relation $U_2 = U_1 + \Delta W + \Delta Q$ exprime **la conservation de l'énergie**. C'est sous cette forme que l'on exprime parfois le premier principe.

10.1.2 Enthalpie.

"**L'enthalpie**" d'un système est notée H . C'est la quantité

$$\boxed{H = U + PV} \quad (10.4)$$

où P et V sont la pression et le volume du système considéré. L'enthalpie s'exprime en *joules*.

P et V sont des fonctions d'état. Selon le premier principe, U est une fonction d'état. On en déduit que H est **une fonction d'état**.

Lors d'une **transformation quasi statique** durant laquelle P est sans cesse défini, la variation de H s'écrit[†]

$$dH = dU + PdV + VdP.$$

En utilisant 10.1 et 10.2 il vient $dH = \delta Q + (P - P_{ext})dV + VdP$. Dans le cas fréquent où $P_{ext} = P$, il vient

$$\boxed{dH = \delta Q + VdP} \quad (10.5)$$

Considérons maintenant le système de la figure 9.4. Admettons que l'évolution a lieu dans un récipient maintenu à la pression extérieure $P_{ext} = P_0$.

Le système évolue de façon **quelconque** d'un état d'équilibre initial "*Ini*" à l'état d'équilibre final "*Fin*". L'état initial est caractérisé par la pression $P_1 = P_{ext} = P_0$ et le volume V_1 . L'état final est caractérisé par la même pression $P_2 = P_{ext} = P_0$ et le volume V_2 .

Nous ne savons rien de ce qui se passe dans le système. Ce peut être une réaction chimique, le changement d'état d'un corps pur ou un processus quelconque.

Ce système est susceptible d'échanger avec l'extérieur du travail et de la chaleur seulement (pas de matière).

Nous pouvons définir l'enthalpie dans l'état initial, $H_1 = U_1 + P_1V_1$, et dans l'état final, $H_2 = U_2 + P_2V_2$.

Nous pouvons également calculer le travail reçu par le système. L'évolution de $\{V, P_{ext}\}$ est similaire à celle de la figure 9.6-c) entre M et A_2 car la pression extérieure reste constante : $W = P_{ext}(V_1 - V_2)$. Quant à la chaleur reçue nous la notons Q .

L'application du premier principe donne $U_2 - U_1 = P_{ext}(V_1 - V_2) + Q$. La variation d'enthalpie ne dépend que de l'état initial et de l'état final car c'est une fonction d'état. En utilisant sa définition on obtient

$\Delta H := H_2 - H_1 = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1) = U_2 - U_1 + P_{ext}(V_2 - V_1)$; on en déduit

$$\boxed{P_1 = P_2 = P_{ext} \implies Q = \Delta H} \quad (10.6)$$

Ainsi, **dans une évolutions entre deux états d'équilibre à même pression la chaleur reçue par le système est égale à sa variation d'enthalpie.**

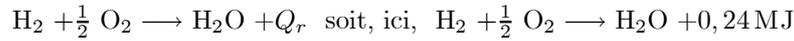
[†]Nous identifions variation et différentielle (voir le fascicule *Introduction, rappels et compléments*, chapitre 6).

10.2 Applications

10.2.1 *La Thermochimie : un exemple.*

Conventions : Considérons la réaction chimique $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Dans les **conditions normales** cette réaction est exothermique, et **fournit** $Q_r = 2,4 \cdot 10^5 \text{ J} \simeq 0,24 \text{ MJ}$ par mole de vapeur d'eau formée. Q_r est appelée *chaleur de réaction* et on écrit

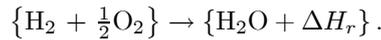


Dans ce cas H_2O et Q_r sont considérés comme les produits de la réaction : c'est à dire de l'eau et des joules.

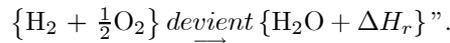
La réaction se lit " $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \xrightarrow{\text{donne}} \text{H}_2\text{O} + Q_r$ ". Cet usage est fréquent chez les chimistes.

Si on considère le système physique formé par les atomes en présence, sa composition évolue et son enthalpie varie. La réaction chimique se produit à pression constante de l'état "1" vers l'état "2" ($P_1 = P_2 = P_0$ est la pression atmosphérique); on en déduit $\Delta H_r = \text{chaleur reçue} = -Q_r$.

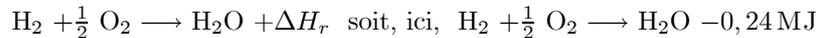
On décrit l'évolution du système au moyen de la relation :



De ce point de vue le second membre est considéré comme une description de l'état du système après évolution, soit de l'eau et un accroissement d'enthalpie (ici l'accroissement d'enthalpie, ΔH_r , est négatif). La réaction se lit "



En abandonnant les crochets, $\{ \}$, on écrit



Cet usage est généralement celui des physiciens. Malheureusement c'est le mot "*donne*" et non le mot "*devient*" qui est également employé dans ce cas. C'est une source de confusion.

En comparant les diverses conventions on constate qu'un signe a été modifié. Il est donc important d'y prendre garde afin de ne pas considérer comme endothermique une réaction qui est en fait exothermique.

Variation d'énergie interne : Pour calculer la variation d'énergie interne; on utilise la définition de H . On obtient $\Delta H := \Delta H_r = U_2 + P_0 V_2 - U_1 - P_0 V_1$; on en déduit $U_2 - U_1 = \Delta U = \Delta H_r + P_0 (V_1 - V_2)$.

Nous assimilons les gaz à des gaz parfaits ($PV = nRT$). Le nombre de moles est initialement $n_1 = \frac{3}{2}$ et, dans l'état final, $n_2 = 1$.

On en déduit $P_0 V_1 = (3/2) RT$ et $P_0 V_2 = RT$ soit $\Delta U = \Delta H_r + (1/2)RT$. Pour fixer les idées, nous supposons la valeur $T = 300 \text{ K}$.

Il vient $(1/2)RT = 0,5 \times 8,31 \times 300 \simeq 1\,100 \text{ J} \ll |\Delta H_r| = 0,24 \text{ MJ}$.

Par conséquent on trouve $\Delta U = -0,24 \text{ MJ} + 1\,100 \text{ J} \simeq -0,24 \text{ MJ} \simeq \Delta H_r$. L'énergie interne du système a diminué.

Variation d'énergie chimique : L'énergie interne est la somme de deux quantités, l'énergie mécanique d'agitation thermique E_{meca} , et l'énergie chimique E_{chim} .

Pour chacun des gaz considéré, E_{meca} est ce que nous avons appelé "énergie interne" alors que nous ne considérons pas l'énergie chimique. D'après les résultats mentionnés ci-dessus (cf. l'expression 8.6), il vient $E_{\text{meca}} = nC_v T$. Avec $C_v \simeq 5R/2$ pour les gaz diatomiques et $C_v = 3R$ pour la vapeur d'eau (voir le tableau page 7.5). On trouve $E_{\text{meca-1}} = 15RT/4$ et $E_{\text{meca-2}} = 3RT$ on en déduit $\Delta E_{\text{meca}} = -3RT/4 \simeq -1\,700\text{ J}$. La variation d'énergie chimique est donc

$$\Delta E_{\text{chim}} = \Delta U - \Delta E_{\text{meca}} \simeq -0,24\text{ MJ} + 1\,100\text{ J} - 1\,700\text{ J} \simeq -0,24\text{ MJ}.$$

La chaleur dégagée ($Q = -\Delta H_r$) est pratiquement égale à la perte d'énergie chimique.

Remarquons que dans la réaction inverse, $\text{H}_2\text{O} + Q_r \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$, la quantité $Q_r \simeq 0,24\text{ MJ}$ apparaît comme l'énergie nécessaire pour décomposer la molécule d'eau en hydrogène et oxygène moléculaires.

10.2.2 Les changement d'état : un exemple.

Vaporisons une mole d'eau liquide (de masse $m = 18\text{ g}$) à la pression atmosphérique $P_0 \simeq 1,01 \times 10^5\text{ Pa}$; la température est alors 100°C . Nous ne savons rien sur la transformation mais cela n'a pas d'importance car ΔU ne dépend que de l'état initial et l'état final de l'eau, états qui sont connus. Pour calculer ΔU , nous pouvons donc imaginer une transformation qui décrive le passage du même état initial au même état final : par exemple une transformation quasi statique qui se déroule dans le cylindre de la figure 9.5 où le piston, de masse négligeable, est susceptible de glisser sans frottement.

La variation d'énergie interne est $\Delta U = W + Q$.

L'évolution se produit à pression constante, la pression extérieure étant égale à la pression dans le cylindre. Le système reçoit donc la chaleur $Q = \Delta H = mL_v$ où $L_v \simeq 2,25 \times 10^6\text{ J kg}^{-1}$ est la chaleur de vaporisation de l'eau, $Q \simeq 40\,500\text{ J}$.

Le calcul du travail reçu lors de la vaporisation d'un gramme d'eau, a déjà été effectué précédemment (voir l'exemple page 97).

Pour 18 g il vient $W = -170 \times 18 \simeq -3\,000\text{ J}$

On trouve donc $\Delta U = U_{\text{vap}} - U_{\text{liq}} = Q + W \simeq 40\,500 - 3\,000 = 37\,500\text{ J}$.

La relation $37\,500\text{ J} \ll 0,24\text{ MJ}$ implique qu'il est beaucoup plus aisé de vaporiser une mole d'eau que de la casser. C'est la raison pour laquelle l'eau s'évapore à 100°C sans se décomposer en oxygène et hydrogène.

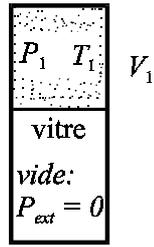
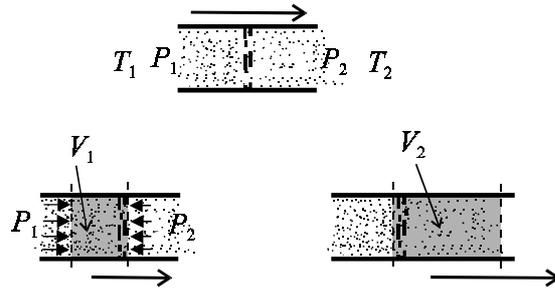
10.2.3 Détentes de Joule Gay-Lussac et de Joule Thomson.

Considérons un gaz parfait. Des relations 10.4, 8.6 et 8.12 on déduit $U = nC_v T$ et $H = n(C_v + R)T$. En utilisant la relation de Mayer 8.9 il vient

$$\boxed{U = nC_v T} \quad \text{et} \quad \boxed{H = nC_p T} \quad (10.7)$$

où n est le nombre de moles de gaz parfait du système considéré.

Nous allons étudier les détentes de Joule Gay-Lussac et de Joule Thomson d'un gaz parfait. Ce sont des détentes adiabatiques. Rappelons que l'évolution d'un système est "**adiabatique**" lorsqu'il n'échange aucune quantité de chaleur avec l'extérieur. Les expériences correspondantes sont schématisées sur les figures 10.1 et 10.2.

fig. 10.1 : Joule G-L, $\Delta U = 0$.fig. 10.2 : Joule Thomson, $\Delta H = 0$.

Détente de Joule Gay-Lussac : Dans la première expérience la vitre est brisée et la détente se produit dans le vide ($P_{ext} = 0$). Le travail reçu par le gaz est $W = -P_{ext} \cdot \Delta V = 0$. La détente étant adiabatique, $Q = 0$, l'énergie interne du gaz ne varie pas : $\Delta U = W + Q = 0$. Si le gaz est un gaz parfait, sa température ne varie pas compte tenu de la première des relations 10.7.

Détente de Joule Thomson : Dans la seconde expérience, la détente se produit au travers d'un bouchon poreux ou d'un étranglement.

Isolons par la pensée une mole de gaz, située initialement dans le volume V_1 représenté sur la figure 10.2. Cette mole constitue le système considéré. On peut imaginer de remplacer le gaz extérieur par des pistons mobiles qui exercent les mêmes pressions sur le système.

Lorsque le gaz qui constitue le système a complètement traversé le piston poreux fixe, le travail fourni par le piston de gauche est $W_1 = P_1 V_1$. De même le piston de droite fournit le travail résistant $-P_2 V_2$ ainsi le travail total reçu par le gaz est $W = P_1 V_1 - P_2 V_2$, les parois étant adiabatiques ($Q = 0$), la variation d'énergie interne du système s'écrit $U_2 - U_1 = W = P_1 V_1 - P_2 V_2$, ce qui implique

$$H_2 := U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1 := H_1.$$

L'enthalpie ne varie pas. Compte tenu de la première des relations 10.7, la température d'un gaz parfait ne varie pas dans une détente de Joule-Thomson.

Les deux détentes considérées sont des détentes isothermes. En réalité, pour les gaz réels la température varie un peu. Pour le dioxyde de carbone, CO_2 , dans les conditions usuelles ($P_1 \sim P_2 \sim 1 \text{ atm}$ et $T \sim 300 \text{ K}$) la température décroît de quelques degrés.

Avant que la théorie cinétique ne s'impose, un gaz parfait était caractérisé par l'isothermie des détentes de Joule Gay-Lussac et Joule Thomson.

