

# *I. Systèmes à N corps. Approche thermodynamique*

## **1. Introduction**

Dans ce livre, nous abordons l'étude des propriétés physiques des systèmes macroscopiques composés d'un très grand nombre de particules. De tels systèmes sont fréquemment appelés « systèmes à N corps » pour lesquels il est matériellement impossible de résoudre les N équations (couplées) de la dynamique régissant le mouvement de chacune des particules, y compris en utilisant les ordinateurs les plus puissants. Fort heureusement, de tels calculs sont parfaitement inutiles, car au niveau macroscopique, toute mesure effectuée sur un système complexe ne reflète, la plupart du temps, qu'une valeur moyenne du comportement individuel des particules. Ainsi, pour tout observateur, lui-même composé d'un très grand nombre d'atomes, il est suffisant d'introduire des « grandeurs statistiques » en tâchant de découvrir les équations qui les relient. C'est la philosophie de la thermodynamique que nous abordons maintenant en commençant par le plus simple des systèmes à N corps : le gaz parfait.

## **2. Le système à N corps le plus simple : le gaz parfait**

### *2.1. L'énergie interne d'un système de N points matériels*

Considérons un système physique S, composé de N particules, caractérisées chacune, dans un référentiel quelconque R, par leur position  $\vec{r}_j$  et leur vitesse  $\vec{v}_j$ . Dans ce référentiel, l'énergie mécanique totale du système S est la somme de l'énergie cinétique que possède chaque particule

$$E_C = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} m_j v_j^2$$

et de l'énergie potentielle qui, non seulement, peut provenir du fait que ces particules sont situées dans un champ de force extérieur régnant dans R (un champ de gravitation et/ou un champ électrique)

$$E_{p,ext} = \sum_{j=1}^N E_{p,ext}(\vec{r}_j)$$

mais aussi de leurs interactions mutuelles (également de nature gravifique ou électrique)

$$E_{p,int}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)$$

On peut adjoindre au système S un « référentiel de centre de masse »  $R^*$  dans lequel la quantité de mouvement totale des particules est nulle

$$\vec{P}^* = \sum_j m_j \vec{v}_j^*$$

Ce référentiel  $R^*$  se déplace dans  $R$  à la vitesse  $\vec{v}_C$  (vitesse du centre de masse) et chaque particule  $y$  est repérée par sa position  $\vec{r}_j^*$  et sa  $\vec{v}_j^*$ . Avec ces notations, l'énergie totale du système S mesurée dans le référentiel  $R$  est donnée par

$$E_{méca} = \left( \frac{1}{2} M v_C^2 + \sum_{j=1}^N E_{P,ext}(\vec{r}_J) \right) + \left( \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} m_j v_j^{*2} + E_{p,int}(\vec{r}_1^*, \vec{r}_2^* \dots \vec{r}_N^*) \right) \quad (1)$$

L'expression (1) est ainsi constituée d'un terme dépendant du mouvement global du système S dans le référentiel  $R$  ainsi que la présence d'un champ de forces

$$E_{méca,ext} = \frac{1}{2} M v_C^2 + \sum_{j=1}^N E_{P,ext}(\vec{r}_J) \quad (2)$$

et d'un terme qui ne dépend que du mouvement relatif des particules par rapport à elles-mêmes ainsi que de leurs interactions propres, soit encore une « énergie interne » donnée par

$$U(t) = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} m_j v_j^{*2} + E_{p,int}(\vec{r}_1^*, \vec{r}_2^* \dots \vec{r}_N^*) \quad (3)$$

Cette dernière quantité  $U$  est donc uniquement constituée de l'énergie potentielle résultant de l'interaction entre les particules du système et d'une certaine quantité d'énergie cinétique (désordonnée) ne conduisant à aucun mouvement global (rotation incluse) du système.

Lorsqu'un système matériel est constitué d'un très grand nombre de particules, convenons d'appeler « énergie calorifique  $Q$  » la quantité d'énergie cinétique « interne » au système, disséminée de façon aléatoire sur chaque particule du système

$$Q = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} m_j v_j^{*2} \quad (4)$$

Lorsque l'énergie d'interaction entre particules est négligeable devant leur énergie cinétique, les particules d'un tel ensemble ne sont que très peu liées les unes aux autres et, de ce fait, constituent un « gaz » qui occupe tout le volume  $V$  qui lui est offert. Le gaz est dit « parfait » lorsque l'énergie d'interaction est totalement négligeable devant l'énergie cinétique des particules. Il s'agit, bien évidemment, d'une idéalisation théorique d'un système qui n'existe pas réellement mais dont

les propriétés se révéleront souvent proches de celles des gaz réels. Dans un tel gaz parfait, le mouvement individuel de chaque particule est rectiligne et ne change de direction que lorsque celle-ci entre en collision avec toute autre particule ou avec la paroi qui limite le volume  $V$  dans lequel elles sont libres de se mouvoir. Il est évident que, compte tenu du nombre excessivement grand de chocs interparticulaires sur la durée de toute observation (mesure) macroscopique, les particules sembleront « uniformément » distribuées dans le volume  $V$ .

L'énergie interne d'un gaz parfait vaut à tout instant

$$U(t) = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} m_j v_j^2(t) \quad (5)$$

où nous supprimons, dès maintenant, le symbole « \* » réservé aux grandeurs mesurées dans le référentiel  $R^*$  du centre de masse pour alléger l'écriture des relations. Or

$$m_j v_j^2 = m_j \vec{v}_j \frac{d\vec{r}_j}{dt} = \frac{d}{dt} (m_j \vec{v}_j \cdot \vec{r}_j) - \vec{r}_j \frac{d\vec{p}_j}{dt} \quad (6)$$

L'énergie interne instantanée s'écrit donc également

$$U(t) = \frac{1}{2} \left( \frac{d}{dt} \sum_j \vec{p}_j \cdot \vec{r}_j - \sum_j \vec{r}_j \cdot \vec{F}_j \right) \quad (7)$$

Toute mesure physique (toute observation) s'effectue cependant sur un laps de temps  $T$  qui est généralement grand devant le « temps de libre parcours moyen » des particules (le temps moyen qui sépare deux chocs) si bien que la mesure de l'énergie interne ne reflète qu'une valeur moyenne temporelle, soit encore

$$U = \langle U(t) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T U(t) dt \quad (8)$$

En introduisant (7) dans (8), on obtient

$$U = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{d \sum_j \vec{p}_j \cdot \vec{r}_j}{dt} dt - \frac{1}{2} \left\langle \sum_j \vec{r}_j \cdot \vec{F}_j \right\rangle \quad (9)$$

Le premier terme de (9) s'intègre immédiatement

$$\frac{1}{T} \int_0^T \frac{d \sum_j \vec{p}_j \cdot \vec{r}_j}{dt} dt = \frac{\sum_j \vec{p}_j(T) \cdot \vec{r}_j(T) - \sum_j \vec{p}_j(0) \cdot \vec{r}_j(0)}{T} \quad (10)$$

Ce terme tend vers zéro puisque, entre tout instant  $t$  compris entre  $0$  et  $T$ , l'impulsion ainsi que la position de toute particule et donc le numérateur de l'équation (10) ne peuvent tendre vers l'infini, alors que le temps  $T$  que dure la mesure peut être considéré comme infiniment grand devant la durée moyenne qui sépare les chocs entre particules. De ce fait, la valeur moyenne de l'énergie inter-

ne, c'est-à-dire la seule grandeur accessible expérimentalement, ne correspond-elle uniquement qu'à

$$U = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_j \vec{r}_j \cdot \vec{F}_j \right\rangle \quad (11)$$

Les forces que subissent les particules ne peuvent provenir que des chocs élastiques inter-particulaires et des chocs entre les particules et la paroi qui limite le volume du gaz. Cependant, il est clair que les chocs entre particules ne peuvent contribuer à la valeur de  $U$  donnée par (11). En effet, compte tenu du principe d'action et de réaction, les forces mutuelles exercées entre deux particules lors de leur choc sont opposées, alors que le choc se produit au même point de l'espace. Ainsi, une contribution du type  $\vec{r}_1 \cdot \vec{F}_1 + \vec{r}_2 \cdot \vec{F}_2$  ne peut valoir que  $\vec{r}_1 \cdot \vec{F}_1 - \vec{r}_2 \cdot \vec{F}_1 = \vec{r}_1 \cdot \vec{F}_1 - \vec{r}_1 \cdot \vec{F}_1 = \vec{0}$ . En définitive, la valeur moyenne temporelle de l'énergie interne n'est fonction que des forces mises en jeu lors du choc des particules avec la paroi. C'est un résultat remarquable qui stipule que la valeur moyenne de l'énergie cinétique d'un gaz parfait ne dépend que des chocs entre les particules et les parois du volume qui les contient, soit encore de l'interaction entre le gaz et l'extérieur et, ce, indépendamment de tout évènement qui se produit au sein du gaz lui-même !

Chaque fois qu'une particule atteint un point de la surface qui limite le volume  $V$  du gaz, celle-ci se réfléchit en exerçant une force sur la paroi. Si la paroi reste immobile, cette réflexion se fait de façon symétrique (en respectant en quelque sorte la loi de Descartes  $i = i'$ ) et, de ce fait, la force exercée par une particule choquant un élément de surface  $d\vec{S}$  est-elle localement perpendiculaire à l'élément de surface et dirigée vers l'extérieur. Cependant, si la paroi ne bouge pas, c'est que « l'extérieur » crée une force rentrante  $d\vec{F}_{ext}$  qui compense statistiquement celles résultant des chocs de toutes les particules qui atteignent l'élément  $d\vec{S}$ . Ecrivons cette force extérieure sous la forme

$$d\vec{F}_{ext} = -pd\vec{S} \quad (12)$$

où nous introduisons maintenant la grandeur  $p$  appelée « pression » : quantité « locale » que l'environnement extérieur exerce sur toute portion  $dS$  de la surface  $S$  qui limite le gaz parfait. Puisque les chocs sont totalement aléatoires, chaque portion  $d\vec{S}$  subit statistiquement la même force ce qui montre que la pression  $p$  exercée en tout point de la paroi est une constante. Dans la somme (11), toutes les particules qui atteignent un élément de surface infiniment petit  $d\vec{S}$  sont, dans un référentiel donné, situées à la même position  $\vec{r}$  (voir figure 1) et contribuent d'une quantité  $dU$  à l'énergie interne  $U$ , qui compte tenu de (12), vaut

$$dU = -\frac{1}{2} \vec{r} \cdot (-pd\vec{S}) = \frac{p}{2} \vec{r} \cdot d\vec{S} \quad (13)$$

L'énergie interne vaut donc

$$U = \frac{1}{2} p \oiint_S \vec{r} \cdot d\vec{S} \quad (14)$$

Or, la quantité

$$dV = \frac{1}{3} \vec{r} \cdot d\vec{S}$$

représente le volume élémentaire du cône d'origine  $O$  généré par les droites qui s'appuient sur le contour qui limite l'élément de surface  $d\vec{S}$ . Ainsi

$$U = \frac{3}{2} p \oiint_S dV = \frac{3}{2} pV \quad (15)$$

où  $V$  est le volume occupé par le gaz. Rappelons que l'énergie interne du gaz parfait n'est constituée que d'énergie calorifique.

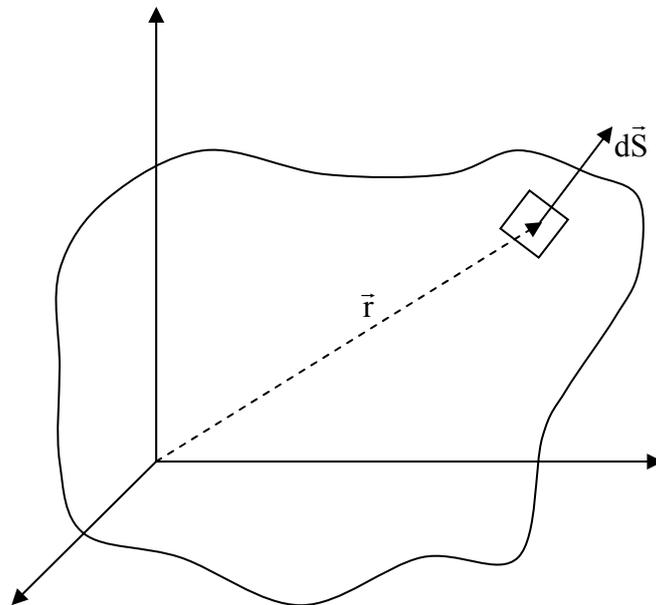


Figure 1.

## 2.2. Chaleur et température

Nous avons défini l'énergie calorifique (la chaleur) comme étant la somme de l'énergie cinétique disséminée sur toutes les particules d'un système macroscopique calculée dans le référentiel du centre de masse. Cette forme d'énergie peut s'échanger entre systèmes sous l'effet des chocs entre particules situées de part et d'autre de leurs interfaces. Il est bien évident que le flux de chaleur ne peut se produire que dans un sens qui dépend de l'état d'excitation moyen des particules de chaque système. En effet, l'échange de quantité de mouvement lors d'un choc ne peut que « ralentir » les particules possédant plus de quantité de mouvement au profit des particules en possédant moins et qui, dès lors, acquièrent un supplément de quantité de mouvement. Les systèmes les plus excités fournissent une partie de leur énergie calorifique aux systèmes les moins excités et c'est cet échange qui

donne lieu à la sensation de « chaud » et de « froid ». Cependant, ces notions sont trop subjectives et, pour définir le sens d'écoulement de l'énergie calorifique, il est nécessaire de repérer plus quantitativement l'état « d'excitation thermique » d'un système en prenant garde de ne pas confondre cet « état d'excitation » avec la quantité d'énergie calorifique qu'un système contient. Pour le montrer, il est clair qu'un système contenant un très grand nombre de particules possédant chacune une énergie cinétique moyenne « faible » peut contenir plus d'énergie calorifique qu'un petit système où les particules possèdent chacune une énergie cinétique moyenne élevée. Pourtant l'échange de quantité de mouvement entre les particules des deux systèmes ne peut aller, globalement, que du système dont chaque particule possède en moyenne une énergie cinétique plus importante vers le système où les particules sont caractérisées par une plus faible énergie cinétique moyenne. Pour quantifier les sensations de chaud/froid, nous introduisons la notion de « température ».

De nombreux systèmes possèdent des caractéristiques qui varient selon l'état d'excitation thermique d'un milieu matériel. Par exemple une tige métallique possède une longueur qui, la plupart du temps, augmente (dilatation) avec l'état d'excitation thermique du milieu dans lequel elle est plongée. De même, la résistance électrique des métaux augmente également avec le degré d'agitation thermique, etc. On peut utiliser de tels systèmes appelés « thermomètres » en mesurant leurs grandeurs extensives pour repérer l'état d'excitation thermique d'un milieu, autrement dit, pour en repérer sa « température ».

Ici, la nature nous fait un cadeau fabuleux car l'expérience montre indubitablement que, lorsqu'un milieu matériel change d'état (transformation solide/liquide, transformation liquide/gaz), sa « température » reste fixe tant que les différents états coexistent ! Cette constatation expérimentale permet ainsi d'établir des points de repère et de leur attribuer conventionnellement une température. Dans la « convention » des degrés Celsius, on choisit, par exemple, d'attribuer la température  $0^{\circ}\text{C}$  lors de la transformation (fusion) solide/liquide de l'eau pure (à la pression standard de une atmosphère, soit encore 760 mm de Hg) et d'attribuer une température de  $100^{\circ}\text{C}$  lors de la transformation (évaporation) liquide/vapeur de l'eau pure.

#### *Autres conventions*

	<i>Glace fondante</i>	<i>Eau bouillante</i>
Echelle Celsius	$0^{\circ}$	$100^{\circ}$
Echelle Réaumur	$0^{\circ}$	$80^{\circ}$
Echelle Fahrenheit	$32^{\circ}$	$212^{\circ}$

*Tableau 1.*

Cependant, entre ces deux points fixes, il n'y a pas d'autre solution que d'étalonner de façon linéaire le thermomètre (le système témoin dont la grandeur extensive a été choisie pour repérer l'état d'excitation thermique). De cette façon, tous les « thermomètres » indiquent la bonne température associée aux points

fixes. Cependant, entre les points fixes les différents thermomètres gradués de façon linéaire n'ont aucune raison d'indiquer la même température. Pour s'en convaincre il suffit d'utiliser comme thermomètre la longueur d'une colonne de fluide pour définir la température  $\theta$  entre les points fixes

$$\theta = 100 \frac{l(\theta) - l(0)}{l(100) - l(0)} \quad (1)$$

puis d'étudier, par exemple, la variation de la résistivité d'un métal en fonction de la température  $\theta$ . On trouve généralement que la résistance du métal varie approximativement linéairement avec la température  $\theta$ , mais de façon bien plus complexe dans le cas d'un semi-conducteur. Se pose donc le problème du choix du thermomètre ou plutôt le choix d'une définition physique de la notion de « température ».

### 2.3. La température absolue

L'énergie interne moyenne  $U$  du gaz parfait peut s'exprimer en fonction de l'énergie cinétique moyenne  $\langle E_c \rangle$  de chaque particule soit encore, si toutes les particules ont la même masse

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{N} \sum_j \frac{1}{2} m v_j^2 = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \quad (1)$$

Il vient alors

$$\frac{3}{2} pV = N \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \quad (2)$$

L'énergie moyenne de chaque particule caractérise bien le degré d'agitation thermique que nous voulons quantifier par le biais du concept de « température ». Choisissons, quel que soit le système étudié (gaz réel, liquide, solide), de définir la température absolue  $T$  comme une quantité proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne de chaque particule composant un système en attribuant  $\frac{1}{2} K_B T$  à chaque degré de liberté, où  $K_B$  est une constante qui sera fixée ultérieurement une fois pour toute. Dans le cas de notre gaz parfait mono-atomique, chaque particule possède 3 degrés de libertés associés à son mouvement libre dans toutes les directions de l'espace. Ainsi, il vient

$$pV = N K_B T = nRT \quad (3)$$

où nous avons exprimé le nombre total  $N$  de particules du gaz par le produit du nombre de moles  $n$  et du nombre d'Avogadro  $\mathcal{N}^\circ$  tel que  $N = n \mathcal{N}^\circ$ . La constante  $R = K_B \mathcal{N}^\circ$  est la constante des gaz parfaits. L'équation (3) est appelée « équation d'état » du gaz parfait. L'énergie interne du gaz parfait monoatomique vaut donc

$$U = \frac{3}{2} nRT \quad (4)$$

La température absolue possède une origine correspondant physiquement à l'absence de tout mouvement particulaire. La valeur de ce zéro absolu peut être

déterminée si l'on dispose d'un gaz parfait. En effet, considérons le coefficient de dilatation  $\alpha$  d'un tel gaz à pression constante défini par

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5)$$

En utilisant l'équation d'état du gaz parfait :  $pV = nRT$ , on trouve immédiatement  $\alpha = 1/T$ . Utilisant l'échelle arbitraire des degrés Celsius, il suffit donc de mesurer le coefficient de dilatation  $\alpha$  à une température donnée en Celsius pour en déduire la valeur du zéro absolu dans cette échelle. On trouve que ce zéro absolu est situé à  $-273,15^\circ \text{C}$ . En fait, la valeur de la constante de Boltzmann a été choisie de façon à ce qu'il existe 100 K entre la température de la glace fondante et la température d'ébullition de l'eau pure. Cette coïncidence avec la graduation Celsius et la graduation Kelvin peut être obtenue de façon très approchée si l'on attribue à la température du point triple de l'eau (où les trois phases solide, liquide et gazeuse sont en équilibre) la valeur de 273,16 K. Enfin, aux températures et pressions normales ( $\theta = 0^\circ \text{C}$ ,  $p = 1 \text{ atm} = 10132,5 \text{ Pa}$ ), l'expérience montre qu'une mole de gaz occupe un volume de 22,41399 litres. Puisque  $N = 6,022 \cdot 10^{23}$ , il vient

$$K_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad R = 8,32 \text{ J/mole/K} \quad (6)$$

$K_B$  est la constante de Boltzmann,  $R$  est la constante des gaz parfaits.

#### 2.4. Pression : grandeur locale

Dans ce qui précède, nous avons défini la pression d'un gaz comme une grandeur scalaire permettant d'exprimer la force qui s'exerce sur chaque élément  $dS$  de la paroi limitant le volume du gaz. En quelque sorte, il s'agit ici d'une grandeur moyenne caractérisant la force que l'extérieur exerce sur la paroi pour compenser celles qui résultent des chocs des particules du gaz, afin que cette paroi reste immobile. On peut toujours, au sein du volume  $V$  occupé par le gaz considérer un volume élémentaire  $dV$  sur lequel agissent également les points matériels qui constituent le gaz. Statistiquement, les chocs des points matériels sur les surfaces qui limitent le volume  $dV$  résultent en des forces internes dont l'intensité par unité de surface est égale à celle qui agissent sur les parois limitant le volume du gaz.

Ainsi, à l'équilibre,  $p_{ext} = p_{int}$ . Enfin, si l'on fait tendre par la pensée les dimensions du volume  $dV$  vers zéro, cette pression interne caractérise « tout point » du volume du gaz. La pression interne est donc une « grandeur locale » égale, à l'équilibre, à la pression externe qui agit sur les parois du gaz.

Notons que si, sous l'effet des pressions externes, la paroi du gaz se déforme, l'onde de choc provoquée sur les particules du gaz n'a pas forcément le temps d'égaliser instantanément les pressions internes qui de ce fait, ne seront plus égales aux pressions externes ni identiques en tout point du gaz. Seules, des transformations infiniment lentes (ou plus exactement très lentes devant le temps de réponse du gaz), seront telles qu'à tout moment la pression externe sera identique à la pression interne, cette dernière étant de plus uniforme sur tout le volume du gaz.