

Chapitre E-VI

Gaz parfait. Forces et gaz de Van der Waals.

Joël SORNETTE met ce cours à votre disposition selon les termes de la licence Creative Commons :

- Pas d'utilisation commerciale.
- Pas de modification, pas de coupure, pas d'intégration à un autre travail.
- Pas de communication à autrui sans citer son nom, ni en suggérant son autorisation.

Retrouvez l'intégralité du cours sur le site joelsornette.fr

RÉSUMÉ :

On commence, par une approche purement mécanique, à étudier la pression exercée par un gaz sans interaction intermoléculaire sur une paroi, puis la pression au sein du gaz, ce qui n'est a priori pas la même chose.

Avant d'aller plus loin, on étudie les forces de Van der Waals comme moyenne statistique de l'interaction entre dipôles électriques (trois mécanismes distincts).

La méthode du viriel de Clausius permet alors d'étudier élégamment le gaz parfait et le gaz de Van der Waals monoatomiques.

Les méthodes de la thermodynamique statistique permettent l'étude de l'influence des rotations et des vibrations des molécules pour un gaz polyatomique (ici sur l'exemple diatomique).

On termine enfin par l'étude classique d'un gaz de Van der Waals, la mise en évidence d'un point critique et la justification des mélanges diphasés liquide-gaz.

On donne, in fine, quelques explications minimalistes sur le mélange parfait de gaz parfaits.

Certains paragraphes font appel à la thermodynamique statistique, les uns sont lisibles en admettant le bien-fondé du facteur de Boltzmann dont on pourra dès lors admettre l'expression, les autres pourront être sautés si l'on a pas encore vu les chapitres E-VIII et E-IX traitant de la thermodynamique statistique. Désolé, les chapitres s'appellent les uns les autres dans mon approche thématique, il n'y a pas d'ordre pertinent ; au lecteur de papillonner de l'un à l'autre.

Table des matières

E-VI Gaz parfait. Forces et gaz de Van der Waals.	1
1 Introduction.	5
2 Modèle cinétique du gaz parfait monoatomique.	5
2.a Pression exercée par un gaz sur la paroi du récipient.	5
2.b Forces de pression au sein d'un fluide.	9
2.c Conclusion.	13
3 Forces de Van der Waals	13
3.a Interaction entre dipôles permanents (force de Keesom).	13
3.b Interaction entre dipôle et molécule polarisable (force de Debye).	17
3.c Interaction entre molécules polarisables (force de London).	18
3.d Bilan et vérification expérimentale.	21
4 Le viriel de Clausius.	22
4.a Le théorème du viriel pour un gaz parfait monoatomique.	22
4.b Le théorème du viriel pour un gaz de Van der Waals monoatomique.	23
5 L'apport de la thermodynamique statistique.	27
5.a Gaz parfait monoatomique.	27
5.b Gaz parfait diatomique.	30
5.c Gaz de Van der Waals.	38
6 Etude classique d'un gaz de Van der Waals.	40
6.a Point critique et équation réduite.	40
6.b Ce que nous apprend l'enthalpie libre.	43
7 Brèves indications sur le mélange parfait de gaz parfaits.	47

7.a	Le modèle.	47
7.b	Entropie de mélange.	48
8	Annexe mathématique.	49
8.a	Energie de rotation à haute température.	49

1 Introduction.

Dans les chapitres E-I à E-V, nous avons souvent évoqué le modèle du gaz parfait et celui du gaz de VAN DER WAALS mais seulement à titre d'exemple. Leurs propriétés ont été présentées uniquement comme des résultats expérimentaux.

Nous allons ici aborder l'une des démarches-clefs de la physique, à savoir celle de la modélisation. Il s'agit de donner une description plus ou moins simplifiée de la réalité à partir de laquelle on s'efforce de justifier les résultats de l'expérience. Dans le cas d'un gaz, puisque l'on n'est pas en mesure d'observer¹ les molécules ou atomes dans leurs mouvements désordonnés, la modélisation est la seule façon d'en rendre compte.

2 Modèle cinétique du gaz parfait monoatomique.

Nous nous contentons ici de reprendre, quasiment à l'identique, un calcul déjà mené dans le chapitre précédent E-II (« pression et échanges énergétiques ») dans le cadre d'un gaz parfait monoatomique formé d'atomes ponctuels sans interaction.

2.a Pression exercée par un gaz sur la paroi du récipient.

- Lien avec les vitesses des molécules avant et après le choc.

Considérons un élément de surface interne de la paroi du récipient contenant le gaz, dont la taille soit petite à notre échelle, suffisamment pour qu'on puisse le considérer comme plan, et assez grande à l'échelle atomique, d'aire dS , de point milieu O , de normale Oz , orientée du gaz vers la paroi. Etudions cet élément de surface pendant un intervalle de temps de durée dt .

Soit une molécule de masse μ , indiquée par la lettre i qui heurte l'élément de paroi en un point M_i pendant l'intervalle de temps considéré. A l'instant initial t , avant le choc donc, elle a une vitesse \vec{v}'_i dirigée vers la paroi, de module (ou de norme si vous préférez) v'_i et faisant avec Oz l'angle θ'_i inférieur à $\pi/2$. A l'instant final $t + dt$, après le choc² donc, elle a une vitesse \vec{v}''_i dirigée vers le gaz, de module v''_i et faisant avec Oz l'angle noté θ''_i supérieur à $\pi/2$. Ceci est illustré par la figure 1 p.6, où l'on a fait figurer, pour plus de lisibilité, non pas θ''_i mais $\pi - \theta''_i$.

La force \vec{f}_i exercée par la paroi sur la molécule, dépendant du temps, en fait nulle sauf pendant un bref instant (le choc) où elle est colossale, vérifie, par intégration de la loi de

1. On peut actuellement, avec des techniques optiques de pointe, observer des atomes au repos, dans un cristal par exemple.

2. Le chapitre B-XI sur les chocs montre qu'après un choc, la vitesse peut prendre toutes sortes de valeurs et n'est donc pas prévisible.

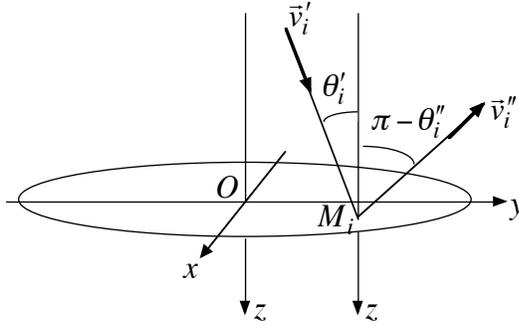


FIGURE 1 – Choc molécule-paroi.

la dynamique :

$$\int_t^{t+dt} \vec{f}_i(\tau) d\tau = \mu \vec{v}''_i - \mu \vec{v}'_i$$

La force totale exercée par l'élément de paroi sur toutes les molécules qui le heurtent pendant l'intervalle de temps considéré s'obtient par sommation sur celles-ci ; elle est opposée, par action et réaction, à la force \vec{F} exercée par le gaz sur l'élément de paroi d'où :

$$\int_t^{t+dt} \vec{F}(\tau) d\tau = \sum_i (\mu \vec{v}'_i - \mu \vec{v}''_i)$$

Sauf cas extrêmes, la somme porte sur un si grand nombre de chocs que les fluctuations statistiques de la force \vec{F} sont négligeables et qu'on peut la considérer comme constante d'où :

$$\vec{F} dt = \sum_i (\mu \vec{v}'_i - \mu \vec{v}''_i)$$

Enfin, la symétrie locale de révolution conduit à une force normale à la surface, donc la seule composante non nulle de \vec{F} est, par projection sur Oz :

$$F_z dt = \sum_i (\mu v'_i \cos \theta'_i - \mu v''_i \cos \theta''_i)$$

• **Proportion du nombre de molécules par direction et module de la vitesse.**

Considérons parmi les molécules celles pour lesquelles le module v'_i ou v''_i de la vitesse est compris entre v et $v + dv$, l'angle θ'_i ou θ''_i qu'elle fait avec Oz est compris entre θ et $\theta + d\theta$ et l'angle que le plan défini par la vitesse et $M_i z$ fait avec Ox est compris entre φ et $\varphi + d\varphi$.

D'abord calculons la proportion de molécules qui a ces caractéristiques. Vis à vis de la direction, par isotropie, la proportion est fonction linéaire de l'angle solide³ défini par ce qui précède, soit fonction linéaire de $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ et puisque l'angle solide sous lequel est vu tout l'espace est 4π , la proportion est :

$$\frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{\sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi}$$

Vis à vis du module, la proportion de molécules entre v et $v + dv$ est a priori inconnue mais proportionnelle à dv , car si l'on divise l'intervalle en $[v, v + dv/2]$ et $[v + dv/2, v + dv]$ et si dv est assez petit, la moitié des molécules se trouve dans chaque intervalle. On note⁴ donc cette proportion $\varpi(v) dv$.

Si n désigne la densité particulaire totale, c'est-à-dire le nombre de molécules par unité de volume, alors la densité particulaire des molécules qui ont les caractéristiques choisies de module et direction de vitesse est :

$$\delta n = n \frac{d\Omega}{4\pi} \varpi(v) dv = n \frac{\sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi} \varpi(v) dv = \frac{n}{4\pi} \sin \theta \varpi(v) d\varphi d\theta dv$$

• **Dénombrement des molécules par direction et module de la vitesse.**

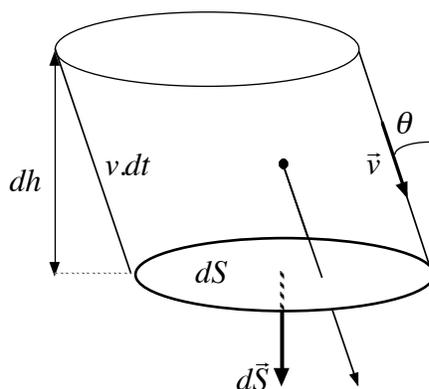


FIGURE 2 – Localisation des molécules concernées.

Parmi les molécules sélectionnées, lesquelles vont heurter l'élément de surface dS dans l'intervalle $[t, t + dt]$? La question et sa réponse sont récurrentes en physique. Une molécule donnée, de vitesse \vec{v} parcourt pendant ce temps la distance vectorielle $\vec{v} dt$. La molécule heurte dS si ce vecteur, dessiné au point de départ, coupe dS ; il faut donc que la position initiale soit contenue dans un cylindre de base dS et de génératrices parallèles à \vec{v} et de longueur $v dt$, cylindre dont le volume est le produit de l'aire dS de sa base par sa hauteur

3. Voir l'annexe du chapitre D-VIII.

4. La lettre ϖ est un «pi dorique», variante de π .

dh qui vaut $v dt \cos \theta$. Si l'on introduit le vecteur surface \vec{dS} , orthogonal à l'élément de surface, dirigé du fluide vers la paroi et de module (de norme) l'aire dS , alors le volume est $dV = dS dh = \vec{v} \cdot \vec{dS} dt$. Ceci est illustré par la figure 2 p.7.

Remarque : pour les molécules après le choc, on peut faire un raisonnement analogue à ceci près que le volume balayé est $dV = dS dh = |\vec{v} \cdot \vec{dS}| dt = -\vec{v} \cdot \vec{dS} dt$

Ô mon lecteur préféré, je dis beaucoup de choses et ta vigilance s'émousse. Ne va pas jusqu'à me croire sur parole! Qui te prouve qu'une molécule dans ce volume va effectivement atteindre la paroi? Elle peut très bien en chemin heurter une de ses petites camarades et repartir dans une tout autre direction. Ben oui! Faisons en sorte que cette contrariété soit rare et ne génère que des termes correctifs négligeables; il suffit pour cela de choisir dt suffisamment petit pour que $v dt$, chemin putativement suivi par la molécule, soit négligeable devant son libre parcours moyen de sorte que l'occurrence d'un choc intermoléculaire intempestif soit rare.

Le nombre de molécules sélectionnées traversant dS pendant dt est le produit de ce volume par la densité particulaire partielle calculée plus haut, donc :

$$\delta N = \delta n dV = \delta n |\vec{v} \cdot \vec{dS}| dt = \frac{n}{4\pi} \sin \theta \varpi(v) d\varphi d\theta dv |\vec{v} \cdot \vec{dS}| dt$$

et leur masse est :

$$\delta m = \delta N \mu = \frac{n\mu}{4\pi} \sin \theta \varpi(v) d\varphi d\theta dv |\vec{v} \cdot \vec{dS}| dt$$

Dans la somme $\vec{F} dt = \sum_i (\mu \vec{v}'_i - \mu \vec{v}''_i)$, puisque $|\vec{v} \cdot \vec{dS}|$ est positif pour les molécules avant le choc et négatif pour les molécules après, la contribution des molécules sélectionnées a la même expression, que ce soit avant ou après le choc :

$$\delta \vec{F} dt = \pm \delta m \vec{v} = \frac{n\mu}{4\pi} \sin \theta \varpi(v) d\varphi d\theta dv \vec{v} (\vec{v} \cdot \vec{dS}) dt$$

dont la projection sur Oz est :

$$\delta F_z dt = \frac{n\mu}{4\pi} \sin \theta \varpi(v) d\varphi d\theta dv v_z (\vec{v} \cdot \vec{dS}) dt$$

$$\delta F_z dt = \frac{n\mu}{4\pi} \sin \theta \varpi(v) d\varphi d\theta dv (v \cos \theta) (v dS \cos \theta) dt$$

$$\delta F_z dt = \frac{n\mu}{4\pi} \sin \theta \cos^2 \theta v^2 \varpi(v) d\varphi d\theta dv dS dt$$

• Calcul de la pression.

Il ne reste plus, pour les molécules qui arrivent sur dS qu'à intégrer de $\varphi = -\pi$ à $\varphi = \pi$, de $\theta = 0$ à $\theta = \pi$ (de 0 à $\pi/2$ pour les molécules avant le choc et de $\pi/2$ à π pour celles

après) et de $v = 0$ à $v = \infty$. On a donc :

$$F_z dt = \frac{n \mu}{4 \pi} dS dt \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \theta \cos^2 \theta d\theta \int_0^{\infty} v^2 \varpi(v) dv$$

La seule intégrale un tout petit peu moins simple est :

$$\int_0^{\pi} \sin \theta \cos^2 \theta d\theta = - \int_0^{\pi} \cos^2 \theta d \cos \theta = \left[-\frac{1}{3} \cos^3 \theta \right]_0^{\pi} = \frac{2}{3}$$

et $\int_0^{\infty} v^2 \varpi(v) dv$ peut être interprétée comme la moyenne probabiliste de v^2 ; on appelle traditionnellement *vitesse quadratique moyenne* la grandeur v^* telle que $v^{*2} = \int_0^{\infty} v^2 \varpi(v) dv$. Finalement, après simplification par dt , l'on tire :

$$F_z = \frac{n \mu}{4 \pi} dS (2 \pi) \left(\frac{2}{3} \right) v^{*2} = \frac{1}{3} n \mu v^{*2} dS$$

On a une force proportionnelle à la surface, ce qui permet de définir une pression par $F_z = p dS$; par ailleurs $E_c^* = \frac{1}{2} \mu v^{*2}$ est la moyenne probabiliste de l'énergie cinétique de translation d'une molécule (qui ne se confond avec l'énergie cinétique totale que si le gaz est monoatomique) et donc $U_T = N E_c^*$, avec N nombre total de molécules, est l'énergie totale de translation du gaz. Avec $n = N/V$, on tire donc, dans ce modèle de gaz parfait :

$$p dS = \frac{1}{3} \frac{N}{V} 2 E_c^* dS$$

$$p V = \frac{2}{3} U_T$$

Première remarque : L'échelle de température du gaz parfait définit la température par $p V = N k_B T$, on en déduit aisément que $U_T = \frac{3}{2} N k_B T$ et que, si le gaz est monoatomique avec des atomes assimilables à des points matériels (l'énergie cinétique U est l'énergie de translation U_T) et en l'absence d'énergie d'interaction inter-atomique, U_T s'identifie avec l'énergie interne U et $U = \frac{3}{2} N k_B T$. Ceci justifie le modèle du gaz parfait où, outre le produit $p V$, l'énergie interne ne dépend que de la température.

Seconde remarque : Si l'on reprenait, de façon inutile, les calculs pour F_x et F_y en partant de $v_x = v \sin \theta \cos \varphi$ et $v_y = v \sin \theta \sin \varphi$, l'on remplacerait $\int_{-\pi}^{\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \theta \cos^2 \theta d\theta$ respectivement par $\int_{-\pi}^{\pi} \cos \varphi d\varphi \int_0^{\pi} \sin^2 \theta \cos \theta d\theta$ et $\int_{-\pi}^{\pi} \sin \varphi d\varphi \int_0^{\pi} \sin^2 \theta \cos \theta d\theta$ avec un résultat nul dans les deux cas (l'intégration sur φ). Le résultat des calculs confirme l'isotropie de ses hypothèses (la répartition isotrope des vitesses).

2.b Forces de pression au sein d'un fluide.

• La problématique.

Après avoir étudié la pression exercée par un fluide sur les parois du récipient qui le contient, cherchons à définir la pression au sein d'un fluide. Suffit-il d'adapter ce qui précède ? La suite va prouver qu'il n'en est rien.

Bien sûr, on peut, par la pensée, commencer par isoler une partie Ω du fluide par une surface fermée Σ qui la limite et considérer que ce qui est à l'extérieur de Σ sert de récipient à ce qui est à l'intérieur.

Une question se pose : une molécule de l'extérieur se dirigeant vers Σ va-t-elle y rebondir ? Il s'agit d'un gaz où le libre parcours moyen ℓ est très supérieur à la distance interatomique : la majorité de molécules extérieures se dirigeant vers Σ et dont elles ne sont éloignées que d'une distance inférieure à ℓ (au delà duquel elles changeraient de direction... en simplifiant les choses), va non pas rebondir sur la surface Σ mais la traverser et entrer dans Ω . Le phénomène inverse aura lieu : la majorité des molécules intérieures, distantes de moins de ℓ de la surface, vont la traverser et sortir de Ω .

Comment gérer cette situation ? En se rendant compte que l'on retrouve une problématique classique. En effet, à travers Σ des molécules entrent dans Ω et d'autres en sortent. La composition de Ω n'est donc pas fixe, c'est n'est donc pas un système (on rajoute parfois fermé) mais un *volume de contrôle* ou encore un *système ouvert*⁵.

• Choix judicieux des volumes de contrôle.

A problématique classique, réponse classique mais rien n'empêche de réfléchir un peu avant de se lancer dans les automatismes de pensée. Cherchons à choisir au mieux la surface Σ ou plus exactement, la façon dont elle évoluera avec le temps. Rien ne s'oppose à ce qu'elle se déforme, profitons-en.

Il serait raisonnable que la masse contenue dans le volume de contrôle soit constante pour qu'il ressemble ainsi d'un système fermé ; il serait même avisé que le bilan des masses y entrant et en sortant soit nul non seulement de façon globale mais à travers chaque surface élémentaire, comme c'est le cas pour un système fermé où, cet échange à travers la paroi n'existant pas, le bilan est partout nul.

Remarque : en mécanique des fluides, dans le cas d'un petit volume de contrôle, on définira de cette façon une *quasi-particule*.

Le raisonnement du paragraphe 2.a p. 5, repris ici en convention algébrique, celui qui est illustré par la figure 2 p.7 montre que pour une vitesse \vec{v} particulière donnée, les molécules qui traversent dS pendant dt sont dans un volume $dS \cos \theta v dt$ et si l'on appelle δn la densité particulière pour cette vitesse leur nombre est $\delta n dS \cos \theta v dt$ et leur masse $\mu \delta n dS \cos \theta v dt$ que l'on peut réécrire $\delta m = \mu \delta n \vec{v} \cdot \vec{dS} dt$ qui donne automatiquement un résultat algébrique, positif dans le sens de la sortie, négatif dans le sens de l'entrée. Le bilan global s'obtient, comme précédemment par intégration sur les angles de la direction et sur le module de la vitesse, quelque chose comme :

$$\delta m = \vec{j} \cdot \vec{dS} dt \quad \text{avec} \quad \vec{j} = \iiint \mu \delta n \vec{v}$$

5. expression qui est un oxymore car un système ouvert n'est justement pas un système, fermé par définition ! On lira sur ce thème le chapitre A-VI.

où il est inutile pour la compréhension de ce qui suit de reporter l'expression complexe de δn et tout aussi inutile de mener à bien l'intégration. Si l'on a des souvenirs de mécanique des fluides, on reconnaîtra dans \vec{j} un vecteur densité de courant.

Si l'on repense à la démonstration, on s'aperçoit aisément que \vec{v} désigne non la vitesse de la molécule dans le référentiel du laboratoire (nous nommerons celle-ci \vec{V}) mais sa vitesse relative par rapport à la paroi, dont nous appellerons \vec{V}_p la vitesse par rapport au laboratoire, donc on a $\vec{v} = \vec{V} - \vec{V}_p$. Si nous reportons cette formule dans l'expression de \vec{j} , on en déduit, puisque \vec{V}_p est une constante vis-à-vis de l'intégration sur les molécules :

$$\vec{j} = \iiint \mu \delta n (\vec{V} - \vec{V}_p) = \iiint \mu \delta n \vec{V} - \iiint \mu \delta n \vec{V}_p = \iiint \mu \delta n \vec{V} - \vec{V}_p \iiint \mu \delta n$$

Si l'on choisit, au niveau de chaque dS , $\vec{V}_p = \frac{\iiint \mu \delta n \vec{V}}{\iiint \mu \delta n}$, alors \vec{j} est partout nul et le bilan de masse localement équilibré ($\delta m = 0$) ; c'est ce que nous voulions et c'est donc possible de faire ce choix.

Il y a néanmoins des échanges de masse : au voisinage de la paroi, chaque molécule a une trajectoire qui ressemble à une pelote de fil de rayon le libre parcours moyen ℓ , partiellement à l'intérieur, partiellement à l'extérieur, d'où de nombreuses traversées de la paroi.

• Pression cinétique.

Nous pouvons désormais nous lancer sereinement dans la gestion du système ouvert. Puisque l'on s'intéresse aux forces, effectuons un bilan de quantité de mouvement, entre les instants t et $t + dt$, pour le système \mathcal{S} défini comme le contenu, à l'instant initial t du volume de contrôle \mathcal{V} limité par Σ . A cet instant, la quantité du mouvement et celle du système se confondent, donc :

$$\vec{p}_{\mathcal{S}}(t) = \vec{p}_{\mathcal{V}}(t)$$

Par contre à l'instant $t + dt$, le système est formé non seulement du contenu du volume de contrôle, sauf le peu qui y est entré, mais aussi du peu qui en est sorti ; on peut écrire ceci ainsi :

$$\vec{p}_{\mathcal{S}}(t + dt) = \vec{p}_{\mathcal{V}}(t + dt) + \delta \vec{p}_{\text{sorti}} - \delta \vec{p}_{\text{entré}}$$

On a le droit d'appliquer les principes de la mécanique au système, pas au volume de contrôle, donc la force exercée sur le système, vérifie :

$$\vec{F} dt = \vec{p}_{\mathcal{S}}(t + dt) - \vec{p}_{\mathcal{S}}(t) = \vec{p}_{\mathcal{V}}(t + dt) - \vec{p}_{\mathcal{V}}(t) + \delta \vec{p}_{\text{sorti}} - \delta \vec{p}_{\text{entré}}$$

Par un tour de passe-passe permutons les rôles :

$$\vec{p}_{\mathcal{V}}(t + dt) - \vec{p}_{\mathcal{V}}(t) = \vec{F} dt + \delta \vec{p}_{\text{entré}} - \delta \vec{p}_{\text{sorti}}$$

Et lisons les choses ainsi : on peut considérer que le volume de contrôle (système ouvert) se comporte comme un vrai système (fermé) à condition de lui applique une force fictive $\vec{F}_{\text{éch.}}$, que l'on peut appeler terme d'échange défini par :

$$\vec{F}_{\text{éch.}} = \frac{\delta \vec{p}_{\text{entré}}}{dt} - \frac{\delta \vec{p}_{\text{sorti}}}{dt}$$

La contribution à ce terme d'échange de molécules qui entrent (vitesse \vec{v}'_i) ou sortent (vitesse \vec{v}''_j) à travers un élément de surface dS pendant dt sera donc :

$$\vec{F} dt = \sum_i \mu \vec{v}'_i - \sum_j \mu \vec{v}''_j$$

Que me dis-tu, ô mon lecteur ? Que tu as déjà vu cette expression un peu plus haut, au paragraphe ??? Tu as raison et j'espérais bien que tu t'en aperçusses. On espère ainsi, par analogie, pouvoir affirmer que la pression au sein du fluide aura les mêmes propriétés qu'au niveau des parois. Dans ce cas-ci, on parlera de *pression cinétique*.

Mais attention, il y a quand même une subtilité : les lois de la physique sont valables dans le référentiel du laboratoire avec les vitesses absolues (notées V) et non les vitesses relatives à la paroi mobile (notées v). Les calculs menés dans le paragraphe ?? revenaient à calculer

$$\vec{F}_{\text{éch.}} dt = \iiint dm \vec{v} = \iiint \mu \vec{v} \delta n (\vec{v} \cdot \vec{dS} dt)$$

Il faudra ici calculer

$$\vec{F}_{\text{éch.}} dt = \iiint dm \vec{V}$$

mais attention, le calcul de δm fait intervenir les vitesses relatives à la paroi, il suffit de relire la démonstration et d'en comprendre le sens pour s'en convaincre ; donc :

$$\vec{F}_{\text{éch.}} dt = \iiint dm \vec{V} = \iiint \mu \vec{V} \delta n (\vec{v} \cdot \vec{dS} dt)$$

En reportant $\vec{V} = \vec{V}_p + \vec{v}$ où \vec{V}_p est la vitesse de la paroi, on en déduit pour la force d'échange

$$\vec{F}_{\text{éch.}} dt = \iiint \mu (\vec{V}_p + \vec{v}) \delta n (\vec{v} \cdot \vec{dS} dt)$$

$$\vec{F}_{\text{éch.}} dt = \iiint \mu \vec{V}_p \delta n (\vec{v} \cdot \vec{dS} dt) + \iiint \mu \vec{v} \delta n (\vec{v} \cdot \vec{dS} dt)$$

$$\vec{F}_{\text{éch.}} dt = \vec{V}_p \iiint \mu \delta n (\vec{v} \cdot \vec{dS} dt) + \iiint \mu \vec{v} \delta n (\vec{v} \cdot \vec{dS} dt)$$

On reconnaît dans cette expression $\delta m = \iiint \mu \delta n (\vec{v} \cdot \vec{dS} dt)$, or, on a vu que l'on choisit l'évolution temporelle de la paroi de sorte que δm soit partout nul ; on en déduit :

$$\vec{F}_{\text{ech.}} dt = \vec{V}_p \delta m + \iiint \mu \vec{v} \delta n (\vec{v} \cdot \vec{dS} dt) = \iiint \mu \vec{v} \delta n (\vec{v} \cdot \vec{dS} dt)$$

Finalement confondre \vec{V} et \vec{v} aurait conduit au même résultat mais ça n'autorise pas à faire l'impasse sur cette difficulté.

Ne me reproche pas, mon lecteur, de t'avoir donné quatre pleines pages d'explications pour en arriver là. Si le résultat est bien le même qu'au niveau des parois, le mécanisme est totalement différent ! Sur une paroi, les molécules arrivent avec une vitesse \vec{v}'_i et rebondissent avec une vitesse \vec{v}''_i tandis qu'au sein du liquide, les molécules qui arrivent avec une vitesse \vec{v}'_i pénètrent dans le volume de contrôle pendant que d'autres en sortent avec la vitesse \vec{v}''_j

2.c Conclusion.

Cette modélisation est un grand succès car elle décrit parfaitement le comportement du gaz parfait monoatomique.

Par contre, on ne voit absolument pas comment gérer à partir de là ni les interactions entre atomes, ni les énergies de rotation et de vibration (voir paragraphe 5.b p. 30) des molécules polyatomiques.

3 Forces de Van der Waals

Avant d'aller plus loin, il est temps de s'intéresser à la nature des forces d'interaction entre molécules. Elles relèvent de l'interaction entre dipôles électriques mais moyennée par l'agitation thermique effrénée qui règne dans un gaz. Le passage par la thermodynamique statistique s'impose. Si l'on n'a pas encore révisé celle-ci, on peut soit sauter ce passage, soit le lire en diagonale en admettant le bien-fondé du « facteur de BOLTZMANN » $\exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$ (on y reviendra le moment opportun).

3.a Interaction entre dipôles permanents (force de Keesom).

Certaines molécules di- ou poly-atomiques possèdent un moment dipolaire⁶ électrique ; on les appelle molécules *polaires*. Nous nous plaçons ici dans le modèle du dipôle rigide dont la direction est liée à celle de la molécule mais dont le module (la norme) p est une constante.

6. C'est le cas, entre autres, des molécules diatomiques dissymétriques (HCl mais pas H2), des triatomiques symétriques mais non linéaires (H2O mais pas CO2) ou polyatomiques symétriques mais non planes (NH3). On relira avec profit le chapitre C-IV.

• **Rappels.**

Un dipôle électrique de moment dipolaire \vec{p} placé au point M crée en un point N et en notant $r = \|\vec{MN}\|$ ainsi que $\vec{MN} = r \vec{u}$, le champ électrique :

$$\vec{E}_{M \rightarrow N} = \frac{3(\vec{p} \cdot \vec{u})\vec{u} - \vec{p}}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

Par ailleurs, un dipôle électrique de moment dipolaire \vec{p} placé dans un champ électrique \vec{E} a une énergie d'interaction champ-dipôle égale à $U = -\vec{p} \cdot \vec{E}$.

En conséquence immédiate, si un dipôle de moment \vec{p}_2 placé en N subit l'action d'un dipôle \vec{p}_1 placé en M , l'interaction dipôle-dipôle a pour énergie :

$$U = \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2 - 3(\vec{p}_1 \cdot \vec{u})(\vec{p}_2 \cdot \vec{u})}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

• **Comment utiliser la thermodynamique statistique ?**

Si l'on a pas révisé la thermodynamique statistique, on admettra pour la suite qu'un état d'énergie U d'un système placé dans un thermostat de température T a une probabilité de la forme $Cte \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$ où k est la constante de BOLTZMANN, rapport de la constante des gaz parfaits au nombre d'AVOGADRO, la constante étant telle que la somme des probabilités soit, comme il se doit, égale à l'unité.

En fait, il s'agit d'une densité de probabilité car l'énergie varie non de façon discrète mais de façon continue car elle dépend de l'orientation des dipôles ; encore faut-il préciser comme découper régulièrement l'ensemble des orientations. Des cônes élémentaires de demi-angles identiques dans des directions moyennes différentes doivent être traités de façon identiques et la grandeur pertinente pour les mesurer sera donc leur angle solide⁷. Si l'on utilise des coordonnées sphériques d'axe privilégié \vec{MN} , en repérant la direction de \vec{p}_1 par les angles θ_1 et φ_1 , l'angle solide élémentaire est classiquement $d\Omega_1 = \sin\theta_1 d\theta_1 d\varphi_1$ et, de même, en repérant la direction de \vec{p}_2 par les angles θ_2 et φ_2 , l'angle solide élémentaire $d\Omega_2 = \sin\theta_2 d\theta_2 d\varphi_2$. Pour deux orientations, on utilise tout aussi classiquement comme mesure de la double orientation le produit des mesures de chacune des orientations, soit celui des angles solides élémentaires. On a donc une probabilité élémentaire $d\varpi$ égale à :

$$d\varpi = Cte \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \sin\theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 \sin\theta_2 d\theta_2 d\varphi_2$$

Or avec ces coordonnées et en notant \vec{e}_z le vecteur unitaire de \vec{MN} puis \vec{e}_x et \vec{e}_y les deux autres de la base orthonormée, on a successivement, avec $\|\vec{p}_1\| = \|\vec{p}_2\| = p$ et $\vec{u} = \vec{e}_z$:

$$\vec{p}_1 = p (\sin\theta_1 \cos\varphi_1 \vec{e}_x + \sin\theta_1 \sin\varphi_1 \vec{e}_y + \cos\theta_1 \vec{e}_z)$$

7. Rappel : voir l'annexe du chapitre D-VIII.

$$\vec{p}_2 = p (\sin \theta_2 \cos \varphi_2 \vec{e}_x + \sin \theta_2 \sin \varphi_2 \vec{e}_y + \cos \theta_2 \vec{e}_z)$$

$$U = \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2 - 3(\vec{p}_1 \cdot \vec{u})(\vec{p}_2 \cdot \vec{u})}{4\pi \varepsilon_0 r^3} = \dots$$

$$\dots = \frac{p^2}{4\pi \varepsilon_0 r^3} [\sin \theta_1 \sin \theta_2 (\cos \varphi_1 \cos \varphi_2 + \sin \varphi_1 \sin \varphi_2) - 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2]$$

• **Normalisation.**

La constante figurant dans $d\varpi$ doit vérifier, on l'a dit ci-dessus, $\int d\varpi = 1$, malheureusement on doit intégrer une exponentielle de fonction trigonométrique, ce qui, en général, n'est pas possible et c'est le cas ici. Heureusement, sauf à de très basses températures, l'interaction entre dipôles est suffisamment faible pour que U soit négligeable devant kT et l'on peut remplacer l'exponentielle par un développement limité à l'ordre le plus bas possible qui conduise à un résultat non nul. La suite prouvera qu'ici l'ordre 0 suffit, c'est à dire que l'approximation $\exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \approx 1$ suffit ; donc :

$$1 = \int d\varpi = \int Cte \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 \sin \theta_2 d\theta_2 d\varphi_2$$

$$1 \approx Cte \int \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 \sin \theta_2 d\theta_2 d\varphi_2$$

$$1 \approx Cte \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 \int_{-\pi}^\pi d\varphi_1 \int_0^\pi \sin \theta_2 d\theta_2 \int_{-\pi}^\pi d\varphi_2$$

$$1 \approx Cte \left(\int_0^\pi \sin \theta d\theta\right)^2 \left(\int_{-\pi}^\pi d\varphi\right)^2 = Cte (4\pi)^2$$

La constante de normalisation est donc $1/(4\pi)^2$. Remarque : les intégrales en θ_1 et θ_2 sont identiques et aussi celles en φ_1 et φ_2 ; dans toute la suite, on en tiendra compte en écrivant une intégrale en θ au carré et une en φ au carré.

• **Calcul de l'énergie moyenne.**

Ici il faudra un développement limité à l'ordre 1, soit $\exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \approx 1 - \frac{U}{kT}$. Par définition l'énergie moyenne est $\langle U \rangle = \int U d\varpi$, soit, en abrégant l'exposé :

$$\langle U \rangle = \frac{1}{(4\pi)^2} \int U \left(1 - \frac{U}{kT}\right) \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 \sin \theta_2 d\theta_2 d\varphi_2$$

$$\langle U \rangle = \frac{1}{(4\pi)^2} \int U \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 \sin \theta_2 d\theta_2 d\varphi_2 - \frac{1}{(4\pi)^2 kT} \int U^2 \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 \sin \theta_2 d\theta_2 d\varphi_2$$

où l'on a :

$$U = \frac{p^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} [\sin\theta_1 \sin\theta_2 (\cos\varphi_1 \cos\varphi_2 + \sin\varphi_1 \sin\varphi_2) - 2 \cos\theta_1 \cos\theta_2]$$

On ne va pas donner tous les détails du calcul mais on donne le schéma. Dans l'intégrale sur U ,

- le terme de U en $\sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi_1 \cos\varphi_2$ donne après multiplication par l'élément différentiel $(\int_0^\pi \sin^2\theta d\theta)^2 (\int_{-\pi}^\pi \cos\varphi d\varphi)^2 = 0$ à cause de l'intégrale sur φ .
- le terme de U en $\sin\theta_1 \sin\theta_2 \sin\varphi_1 \sin\varphi_2$ donne 0 pour une raison du même type.
- le terme de U en $\cos\theta_1 \cos\theta_2$ donne $(\int_0^\pi \cos\theta \sin\theta d\theta)^2 (\int_{-\pi}^\pi d\varphi)^2 = 0$ à cause de l'intégrale sur θ . Les termes en U conduisent à un résultat nul, c'est pourquoi il faut pousser le développement limité d'un cran.
- le terme carré de U^2 en $\sin^2\theta_1 \sin^2\theta_2 \cos^2\varphi_1 \cos^2\varphi_2$ donne $(\int_0^\pi \sin^3\theta d\theta)^2 (\int_{-\pi}^\pi \cos^2\varphi d\varphi)^2$ soit $(\frac{4}{3})^2 \pi^2 = (\frac{4\pi}{3})^2$.
- le terme carré de U^2 en $\sin^2\theta_1 \sin^2\theta_2 \sin^2\varphi_1 \sin^2\varphi_2$ donne le même résultat par un calcul analogue.
- le terme carré de U^2 en $\cos^2\theta_1 \cos^2\theta_2$ donne $(\int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta)^2 (\int_{-\pi}^\pi d\varphi)^2$ soit $(\frac{2}{3})^2 (2\pi)^2 = (\frac{4\pi}{3})^2$, soit encore le même résultat.
- et l'on fait confiance au lecteur pour vérifier sur ce principe que les trois termes double-produit de U^2 conduisent tous à des intégrales nulles.

Reste à faire le bilan en n'oubliant aucune des constantes ; je passe les détails, on arrive à :

$$\langle U \rangle = -\frac{1}{(4\pi)^2 kT} \left(\frac{p^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \right)^2 [1^2 + 1^2 + (-2)^2] \left(\frac{4\pi}{3} \right)^2 = -\frac{2p^4}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kT r^6}$$

dont il faut surtout retenir le signe correspondant à un effet attractif (car la force radiale est $F_r = -\frac{\partial U}{\partial r}$ ce qui conduit à un signe négatif), une dépendance en $1/r^6$ et en $1/T$; on écrira, en omettant les crochets signalant la valeur moyenne :

$$U = -\frac{K}{r^6} \quad \text{avec} \quad K = \frac{a}{T}$$

On ne s'obnubilera pas sur la valeur de la constante pour la raison suivante : une énergie en $1/r^6$ devient rapidement négligeable avec l'éloignement ; en pratique, elle n'est appréciable qu'à très courte distance... là où l'approximation dipolaire devient mauvaise. La modélisation donne la dépendance en r et T mais sûrement pas la valeur exacte de la constante ni même son expression. Et si un lecteur attentif décèle une erreur de calcul, il ne sert à rien d'en faire un scandale.

Remarque : Sans l'approche de la thermodynamique statistique qui privilégie les états de base énergie, donc sans le facteur de BOLTZMANN, tout revient à mener les calculs à l'ordre zéro qui donne une énergie, donc une force, d'interaction nulle. On ne peut donc vivre raisonnablement sans thermodynamique statistique.

3.b Interaction entre dipôle et molécule polarisable (force de Debye).

- **Polarisabilité.**

Le modèle du dipôle rigide est contestable. Les nuages électroniques se déforment aisément sous l'action d'un champ électrique et il en résulte un moment dipolaire *induit*⁸ qui s'ajoute au moment dipolaire préexistant (éventuellement nul). Pour des champs pas trop élevés, un développement limité à l'ordre un est une bonne approximation, ce qui donne un moment induit proportionnel au champ ; la constante est appelée *polarisabilité* et est notée α qui est positive.

- **Energie d'interaction.**

Une molécule de polarisabilité α placée dans un champ \vec{E} acquiert un moment induit $\vec{p}_i = \alpha \vec{E}$ et une énergie d'interaction $U = -\vec{p}_i \cdot \vec{E} = -\alpha \vec{E}^2$. Si le champ \vec{E} est créé par un dipôle, son expression est suffisamment classique⁹ pour qu'on la rappelle sans justification :

$$\vec{E} = \frac{p}{4\pi\epsilon_0 r^3} (2 \cos\theta \vec{e}_r + \sin\theta \vec{e}_\theta)$$

d'où l'on déduit l'énergie d'interaction entre dipôle et molécule polarisable :

$$U = -\alpha \vec{E}^2 = -\frac{\alpha p^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} (4 \cos^2\theta + \sin^2\theta) = -\frac{\alpha p^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} (1 + 3 \cos^2\theta)$$

- **Normalisation et énergie moyenne.**

La suite se mène comme dans le cas précédent mais de façon beaucoup plus simple, car il n'y a plus qu'une seule orientation de dipôle qui intervienne et de plus le développement de l'exponentielle à l'ordre zéro ($\exp(-\frac{U}{kT}) \approx 1$) suffit partout dans la mesure où il donne un résultat non nul.

La normalisation se mène ainsi :

$$1 = \int d\varpi = \int Cte \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \sin\theta d\theta d\varphi \approx Cte \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_{-\pi}^\pi d\varphi = 2\pi Cte$$

d'où $Cte = 1/2\pi$. L'énergie moyenne se calcule alors ainsi :

$$\langle U \rangle = \int U d\varpi = \int U \frac{1}{2\pi} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \sin\theta d\theta d\varphi \approx \frac{1}{2\pi} \int U \sin\theta d\theta d\varphi$$

8. Voir le chapitre C-IV.

9. Voir là encore le chapitre C-IV.

soit, en reportant l'expression de U dans ce contexte :

$$\langle U \rangle = -\frac{\alpha p^2}{2\pi(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \int_0^\pi (1 + 3 \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta \int_{-\pi}^\pi d\varphi$$

soit tous calculs faits :

$$\langle U \rangle = -\frac{4\alpha p^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

dont il faut ici aussi retenir le signe et la dépendance en $1/r^6$ mais noter l'indépendance vis-à-vis de T ; on écrira, en omettant les crochets signalant la valeur moyenne :

$$U = -\frac{K}{r^6} \quad \text{avec} \quad K = b$$

On ne s'obnubilera toujours pas sur l'expression de la constante pour la même raison qu'à la fin du paragraphe 3.a commençant p. 13.

3.c Interaction entre molécules polarisables (force de London).

• Mise en place d'un modèle.

La polarisabilité permet à des molécules non pourvues de moments dipolaires *permanents* d'avoir néanmoins une énergie d'interaction dipôle-dipôle. Le modèle le plus simple de molécule polarisable est le modèle¹⁰ atomique de J. J. THOMSON : un noyau¹¹ fixe en O de charge ne et un nuage électronique sphérique de centre M , de masse m et de charge $-ne$ et le bilan de l'interaction électrostatique sur le nuage est une force de rappel élastique en $-k\overrightarrow{OM}$. Attention à ne pas confondre la constante d'élasticité avec la constante de BOLTZMANN ; il n'y a que vingt-six lettres dans l'alphabet, mais le contexte aidera.

Par ailleurs un tel édifice est un dipôle dont on calcule le moment en remplaçant le nuage par son barycentre¹² pour retrouver le modèle à deux charges. On peut alors affirmer que $\overrightarrow{p} = ne\overrightarrow{MO} = -ne\overrightarrow{OM}$.

Considérons deux molécules identiques, la première a son noyau en O_1 , pris comme origine du repère, et le centre de son nuage électronique en M_1 , la seconde a son noyau sur O_2 , définissant l'axe des z comme O_1O_2 , et le centre de son nuage électronique en M_2 . On note r la distance O_1O_2 , (x_1, y_1, z_1) les composantes de $\overrightarrow{O_1M_1}$ et (x_2, y_2, z_2) les composantes de $\overrightarrow{O_2M_2}$. Ces molécules sont des dipôles de moments $\overrightarrow{p}_1 = -ne\overrightarrow{O_1M_1}$ et $\overrightarrow{p}_2 = -ne\overrightarrow{O_2M_2}$; on considère que O_1M_1 et O_2M_2 sont petits devant r pour utiliser l'approximation dipolaire.

10. modèle qui sera étudié en détail dans le chapitre C-XII traitant de l'électromagnétisme dans la matière.

11. De façon plus réaliste, le nuage déformable est celui des électrons périphériques et les autres sont formellement intégrés au noyau.

12. Voir le chapitre C-IV sur les dipôles.

La force exercée sur le second nuage électronique par le champ créé par le premier dipôle au niveau du second est (avec la formule du champ dipolaire rappelée plus haut) :

$$\begin{aligned}\vec{F}_{p_1 \rightarrow e_2} &= -n e \vec{E}_1 = -n e \frac{3(\vec{p}_1 \cdot \vec{u}) \vec{u} - \vec{p}_1}{4 \pi \varepsilon_0 r^3} = n^2 e^2 \frac{3(\overrightarrow{O_1 M_1} \cdot \vec{e}_z) \vec{e}_z - \overrightarrow{O_1 M_1}}{4 \pi \varepsilon_0 r^3} \\ \vec{F}_{p_1 \rightarrow e_2} &= n^2 e^2 \frac{-x_1 \vec{e}_x - y_1 \vec{e}_y + 2 z_1 \vec{e}_z}{4 \pi \varepsilon_0 r^3}\end{aligned}$$

De la même façon¹³, la force exercée sur le premier nuage électronique par le champ créé par le second dipôle au niveau du premier est :

$$\vec{F}_{p_2 \rightarrow e_1} = n^2 e^2 \frac{-x_2 \vec{e}_x - y_2 \vec{e}_y + 2 z_2 \vec{e}_z}{4 \pi \varepsilon_0 r^3}$$

• **Mise en équation et résolution classique.**

Ecrivons pour chaque nuage électronique l'équation du mouvement de son centre sous l'action de la force de rappel de son noyau et de celle exercée par l'autre dipôle :

$$\begin{cases} m \frac{d^2 \overrightarrow{O_1 M_1}}{dt^2} = -k \overrightarrow{O_1 M_1} + \vec{F}_{p_2 \rightarrow e_1} \\ m \frac{d^2 \overrightarrow{O_2 M_2}}{dt^2} = -k \overrightarrow{O_2 M_2} + \vec{F}_{p_1 \rightarrow e_2} \end{cases}$$

Inotroduisons les pulsations définies par $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ et $\omega_1 = \sqrt{\frac{n^2 e^2}{m 4 \pi \varepsilon_0 r^3}}$ (comme l'interaction du nuage avec le noyau est bien plus forte que l'interaction dipôle-dipôle, on a $\omega_1 \ll \omega_0$) puis projetons par couples d'équations sur les trois axes et notons la dérivée seconde temporelle par un double point suscrit :

$$\begin{cases} \ddot{x}_1 = -\omega_0^2 x_1 - \omega_1^2 x_2 \\ \ddot{x}_2 = -\omega_0^2 x_2 - \omega_1^2 x_1 \\ \ddot{y}_1 = -\omega_0^2 y_1 - \omega_1^2 y_2 \\ \ddot{y}_2 = -\omega_0^2 y_2 - \omega_1^2 y_1 \\ \ddot{z}_1 = -\omega_0^2 z_1 + 2 \omega_1^2 z_2 \\ \ddot{z}_2 = -\omega_0^2 z_2 + 2 \omega_1^2 z_1 \end{cases}$$

On retrouve une situation classique d'oscillateurs couplés¹⁴ que l'on résout classiquement en effectuant sommes et différences membre à membre des couples d'équations et en posant $S_x = x_1 + x_2$ et $D_x = x_1 - x_2$ et analogues. On obtient ainsi :

$$\ddot{S}_x = -(\omega_0^2 + \omega_1^2) S_x \quad \text{et} \quad \ddot{D}_x = -(\omega_0^2 - \omega_1^2) D_x$$

13. Le piège que constitue $\vec{u} = -\vec{e}_z$ dans ce cas n'en est pas un car il y a un double changement de signe dans la formule donnant le champ.

14. Voir chapitre D-I de physique vibratoire sur les oscillateurs.

$$\begin{aligned}\ddot{S}_y &= -(\omega_0^2 + \omega_1^2) S_x & \text{et} & & \ddot{D}_y &= -(\omega_0^2 - \omega_1^2) D_y \\ \ddot{S}_z &= -(\omega_0^2 - 2\omega_1^2) S_z & \text{et} & & \ddot{D}_z &= -(\omega_0^2 + 2\omega_1^2) D_z\end{aligned}$$

Les trois sommes et trois différences sont des fonctions sinusoidales à partir desquelles il est aisé de reconstruire les déplacements, mais peu importe ici.

• **Traitement quantique et statistique.**

En mécanique quantique¹⁵, l'énergie d'un oscillateur de pulsation ω est quantifiée et les niveaux d'énergie sont $U_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar\omega$ où n est un entier nul ou positif.

Le modèle canonique en thermodynamique statistique donne pour l'énergie U_n une probabilité proportionnelle à $\exp(-\frac{U_n}{kT})$. Dans notre cas, les ω qui apparaissent sont de l'ordre de ω_0 , ce qui correspond à la liaison noyau-électron, d'énergie grande (c'est l'énergie d'ionisation), à température ambiante, devant kT (sinon tous les atomes s'ioniseraient spontanément à cette température!). La probabilité de l'état U_1 est négligeable devant celle de U_0 et il en est de même a fortiori de U_2, U_3 , etc. On peut donc considérer que, si la température n'est pas trop élevée, les six oscillateurs que sont les trois sommes et les trois différences sont à leur niveau fondamental $U_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$. En reportant les différentes valeurs des pulsations, la somme des énergies de ces six oscillateurs est alors :

$$U = 2 \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\omega_0^2 + \omega_1^2} + 2 \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\omega_0^2 - \omega_1^2} + \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\omega_0^2 + 2\omega_1^2} + \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\omega_0^2 - 2\omega_1^2}$$

Puisque ω_1 est petit devant ω_0 et donc ω_1^2 très petit devant ω_0^2 , il est légitime de passer par un développement limité, à l'ordre 2 car la suite prouvera que la somme des termes d'ordre 1 s'annule et quant à l'ordre 0, il représente l'énergie en l'absence de couplage dipôle-dipôle et n'est donc pas l'énergie de cette interaction. On a :

$$\sqrt{\omega_0^2 + \omega_1^2} = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{\omega_1^2}{\omega_0^2}} \approx \omega_0 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\omega_1^2}{\omega_0^2} - \frac{1}{8} \frac{\omega_1^4}{\omega_0^4} \right)$$

et de même :

$$\begin{aligned}\sqrt{\omega_0^2 - \omega_1^2} &\approx \omega_0 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\omega_1^2}{\omega_0^2} - \frac{1}{8} \frac{\omega_1^4}{\omega_0^4} \right) \\ \sqrt{\omega_0^2 + 2\omega_1^2} &\approx \omega_0 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{2\omega_1^2}{\omega_0^2} - \frac{1}{8} \frac{4\omega_1^4}{\omega_0^4} \right) \\ \sqrt{\omega_0^2 - 2\omega_1^2} &\approx \omega_0 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{2\omega_1^2}{\omega_0^2} - \frac{1}{8} \frac{4\omega_1^4}{\omega_0^4} \right)\end{aligned}$$

En reportant ces divers résultats dans l'expression de U , on arrive à :

$$U = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \left(6 - 4 \frac{1}{8} \frac{\omega_1^4}{\omega_0^4} - 2 \frac{1}{8} \frac{4\omega_1^4}{\omega_0^4} \right)$$

15. Voir le chapitre B-XIX

$$U = 3 \hbar \omega_0 - \frac{3}{4} \hbar \frac{\omega_1^4}{\omega_0^3}$$

Le premier terme est l'énergie en l'absence d'interaction dipôle-dipôle ; le second est donc l'énergie de cette interaction. On y reportera l'expression de ω_1 ; par contre l'interaction noyau-nuage sera représentée par ω_0 plutôt que par $\sqrt{\frac{k}{m}}$ car expérimentalement c'est la mesure de ω_0 qui donne accès à k et non l'inverse. Donc :

$$U_{\text{dipôles}} = -\frac{3 \hbar}{4 \omega_0^3} \left(\frac{n^2 e^2}{m 4 \pi \epsilon_0 r^3} \right)^2$$

dont il faut ici aussi retenir le signe et la dépendance en $1/r^6$ mais noter l'indépendance vis-à-vis de T ; on écrira en omettant l'indice :

$$U = -\frac{K}{r^6} \quad \text{avec} \quad K = c$$

On ne s'obnubilera toujours pas sur l'expression de la constante pour la même raison qu'à la fin du paragraphe 3.a commençant p. 13.

3.d Bilan et vérification expérimentale.

Pour un gaz à molécules polaires ainsi qu'un mélange¹⁶ de gaz polaire et non polaire, les trois types d'interactions se superposent mais, sauf aux températures élevées, on peut en général négliger les deux dernières. Par contre pour un gaz à molécules non polaires, seule le dernier type d'interaction existe.

Dans les trois cas, on a une énergie en $-\frac{K}{r^6}$ correspondant à une force attractive en $-\frac{6K}{r^7} \vec{u}$. Pour les gaz polaires, on a (cf paragraphes précédents et la remarque précédente) $K = \frac{a}{T} + b + c \approx \frac{a}{T}$ et pour les gaz non polaires, on a $K = c$.

Comment vérifier la pertinence de ces modèles ; la pertinence étant ici (nous faisons de la physique) l'accord avec les résultats expérimentaux ? Prenons conscience que la vérification directe est impossible : une force en $1/r^7$ est à très court rayon d'action, typiquement de l'ordre de l'angström. A supposer même que l'on arrive miraculeusement mesurer une si petite distance, la moindre incertitude sera rédhibitoire car une incertitude de 2 % sur r devient une incertitude de 15 %¹⁷ sur r^7 !

Prenons conscience aussi de la portée de ce que nous avons dit et répété plus haut : le modèle se contredit lui-même car il est fondé sur l'approximation dipolaire valable à assez grande distance par rapport à la taille des dipôles et conduit à une force sensible uniquement à une distance de l'ordre de cette taille. Les modèles ne donnent qu'une tendance et non une expression rigoureuse.

¹⁶. L'interaction entre deux dipôles de moments différents, par exemple, donne lieu à des calculs en tous points identiques.

¹⁷. pas sept fois 2% mais déduit de $1,02^7$.

En fait, la seule chose qui soit possible, c'est d'étudier théoriquement et expérimentalement l'effet des forces de VAN DER WAALS sur l'équation d'état des gaz ; la théorie donnant l'allure de cette loi et l'expérience la valeur des constantes qui y figurent. C'est ce que nous nous proposons de faire tout de suite.

4 Le viriel de Clausius.

Sous ce terme mystérieux de *viriel* de CLAUSIUS, se cache une démonstration un peu artificielle de par son point de départ mais qui s'avère intéressante par ses conclusions.

4.a Le théorème du viriel pour un gaz parfait monoatomique.

On considère ici un gaz mono-atomique (ou même un mélange de gaz mono-atomiques) homogène au repos macroscopique dont les atomes sont ponctuels et sans interaction. Chaque atome repéré par un indice i et l'on note \vec{r}_i son vecteur position et $\vec{p}_i = m_i \vec{v}_i$ sa quantité de mouvement. On appelle viriel la quantité

$$\mathcal{V} = \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{p}_i$$

qui dépend a priori du temps mais qui en fait est une constante comme le montre la justification qui suit : si l'on regroupe les atomes par petits paquets d'un volume suffisamment petit pour que tous les atomes d'un même paquet aient quasiment le même \vec{r}_i mais suffisamment grand pour qu'il contienne assez d'atomes pour reproduire la distribution locale des vitesses, alors la somme des \vec{p}_i d'un même paquet sera nulle car la distribution des vitesses est isotrope.

\mathcal{V} est donc constamment nul et par dérivation, on en déduit :

$$\dot{\mathcal{V}} = 0 = \sum_i \dot{\vec{r}}_i \cdot \vec{p}_i + \sum_i \vec{r}_i \cdot \dot{\vec{p}}_i$$

Or $\dot{\vec{r}}_i = \vec{v}_i$, $\vec{p}_i = m \vec{v}_i$ et $\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i$, par définition de la force subie par l'atome i . On a donc, en introduisant l'énergie cinétique totale $E_c = \sum_i \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2$ des atomes :

$$0 = \sum_i \vec{v}_i \cdot (m \vec{v}_i) + \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i = 2 E_c + \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i$$

Pour le terme $\vec{r}_i \cdot \vec{F}_i$, trois cas se présentent :

- l'atome i n'est en contact (au cours d'un choc) ni avec un autre atome, ni avec une paroi ; en l'absence d'interaction à distance, il subit une force nulle et $\vec{r}_i \cdot \vec{F}_i$ est nul.

- l'atome i est en contact et interagit avec un autre atome d'indice j , alors $\vec{r}_i = \vec{r}_j$ (contact) et $\vec{F}_i = -\vec{F}_j$ (action et réaction); on a alors $\vec{r}_i \cdot \vec{F}_i + \vec{r}_j \cdot \vec{F}_j = \vec{0}$
- l'atome i est en contact avec la paroi. On regroupe alors tous les atomes en contact avec un élément \vec{dS} (orienté vers l'extérieur) de la paroi Σ et de point milieu M suffisamment petit pour que tous les \vec{r}_i concernés puissent être assimilés à \vec{OM} (O est choisi à l'intérieur du gaz). Par action et réaction, la somme des \vec{F}_i pour les atomes concernés n'est autre que l'opposé de la force de pression $p \vec{dS}$ qu'ils exercent sur l'élément de paroi. La somme des $\vec{r}_i \cdot \vec{F}_i$ pour les atomes concernés est donc $-p \vec{OM} \cdot \vec{dS}$

En injectant tout cela dans la formule précédente et en sommant sur tous les éléments de surface, on en déduit :

$$0 = 2 E_c - p \iint_{\Sigma} \vec{OM} \cdot \vec{dS}$$

Or $\vec{OM} \cdot \vec{dS}$ est le volume d'un cylindre (gauche, autrement dit en biais) de base \vec{dS} et dont les génératrices ont la longueur OM , ce volume est, c'est connu¹⁸, trois fois celui du cône de sommet O et de base dS . Or, qu'obtient-on si l'on juxtapose tous les cônes de centre O au sein du gaz et de base tous les éléments de surface de la paroi? Eh bien, tout l'intérieur du récipient, pardi! Et la somme des volume des cônes est le volume V occupé par le gaz. On a donc finalement :

$$0 = 2 E_c - 3 p V \quad \text{soit} \quad E_c = \frac{3}{2} p V$$

Si l'on choisit alors l'échelle de température du gaz parfait (voir le chapitre sur la température et les échanges thermiques) définie par $p V = n R T$, on en déduit que l'énergie cinétique de translation du gaz parfait monoatomique est $E_c = \frac{3}{2} n R T$. En l'absence d'interaction entre atomes l'énergie potentielle d'interaction est nulle et les atomes étant ponctuels, leurs énergies cinétiques se réduisent à celles de translation; l'énergie cinétique de translation se confond donc avec l'énergie interne (voir chapitre E-III sur le premier principe). D'où :

$$U = \frac{3}{2} n R T \quad \text{pour un gaz monoatomique sans interaction}$$

Remarque : la méthode du viriel ne donne toujours aucun moyen de gérer les énergies de rotation et de déformation élastique.

4.b Le théorème du viriel pour un gaz de Van der Waals monoatomique.

Par contre la méthode du viriel permet de gérer (assez) aisément les interactions entre atomes.

18. Pour un cône de surface de base S et de hauteur h , la surface d'une section à la distance z du sommet est, par homothétie, $dS = S \left(\frac{z}{h}\right)^2$, le volume d'une tranche entre z et $z + dz$ est $dS dz$ et le volume total s'obtient en intégrant de $z = 0$ à $z = h$; on trouve $\frac{1}{3} S h$.

Par rapport à l'étude précédente, il faut ajouter pour chaque atome i la force subie de la part de tous les autres que l'on peut noter $\vec{F}_i = \sum_{j \neq i} \vec{F}_{j \rightarrow i}$. En regroupant, pour tous les couples (i, j) , $\vec{r}_i \cdot \vec{F}_{j \rightarrow i} + \vec{r}_j \cdot \vec{F}_{i \rightarrow j}$, on obtiendra par sommation la contribution des forces d'interaction à $\sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i$.

Notons $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$, $r_{ij} = \|\vec{r}_{ij}\|$ et $\vec{r}_{ij} = r_{ij} \vec{u}$. A l'énergie d'interaction $U_{ij} = -\frac{K}{r_{ij}^6}$ (où avec les notations vues plus haut et selon les cas $K = \frac{a}{T} + b + c \approx \frac{a}{T}$ ou $K = c$) correspond une force d'interaction $\vec{F}_{i \rightarrow j} = -\vec{F}_{j \rightarrow i} = -\frac{6K}{r_{ij}^7} \vec{u}$. On en déduit :

$$\begin{aligned} \vec{r}_i \cdot \vec{F}_{j \rightarrow i} + \vec{r}_j \cdot \vec{F}_{i \rightarrow j} &= (\vec{r}_j - \vec{r}_i) \cdot \vec{F}_{i \rightarrow j} = \vec{r}_{ij} \cdot \vec{F}_{i \rightarrow j} \\ \vec{r}_i \cdot \vec{F}_{j \rightarrow i} + \vec{r}_j \cdot \vec{F}_{i \rightarrow j} &= r_{ij} \vec{u} \cdot \left(-\frac{6K}{r_{ij}^7} \vec{u} \right) = -\frac{6K}{r_{ij}^6} \end{aligned}$$

La sommation sur les couples (le facteur $\frac{1}{2}$ compense le fait que chaque couple est compté deux fois) conduit à une contribution à $\sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i$ égale à $\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left(-\frac{6K}{r_{ij}^6} \right)$

On peut aussi écrire (modification de l'indice de la seconde somme) $\sum_i \sum_{j > i} \left(-\frac{6K}{r_{ij}^6} \right)$ mais c'est ici la première forme qui permet une suite aisée aux calculs.

Un passage au continu s'impose pour la sommation sur j à i donné. On découpe l'espace entre des sphères de centre l'atome i et de rayons r et $r + dr$. Tous les atomes j qui sont entre deux mêmes sphères infiniment proches apportent la même contribution. Combien y en a-t-il? Par proportionnalité au volume dans un gaz homogène contenant N atomes dans un volume V et pour un volume élémentaire $4\pi r^2 dr$, il y en a $dN = \frac{N}{V} 4\pi r^2 dr$ et l'on a donc :

$$\sum_{j \neq i} \left(-\frac{6K}{r_{ij}^6} \right) = \int \left(-\frac{6K}{r^6} \right) \frac{N}{V} 4\pi r^2 dr$$

Quelles sont les bornes d'intégration? Théoriquement la borne supérieure correspond à la paroi du récipient; en pratique, pour des forces à court rayon d'action, les atomes au delà de la paroi exercent des forces tout à fait négligeables et on peut les ajouter sans modifier le résultat; la borne supérieure peut être assimilée à l'infini sauf peut-être pour les rares atomes i très près de la paroi. La borne inférieure ne peut être nulle mathématiquement, l'intégrale divergerait; physiquement, les atomes ne sont pas ponctuels et en dessous d'une valeur r_{\min} , ils se touchent (il y a donc choc et apparition de nouvelles forces déjà comptabilisées plus haut) et ne peuvent s'approcher davantage. On a donc :

$$\sum_{j \neq i} \left(-\frac{6K}{r_{ij}^6} \right) = \int_{r_{\min}}^{\infty} \left(-\frac{6K}{r^6} \right) \frac{N}{V} 4\pi r^2 dr = 24\pi \frac{N}{V} \int_{r_{\min}}^{\infty} \left(-\frac{K}{r^4} \right) dr = -8\pi \frac{N}{V} \left(\frac{K}{r_{\min}^3} \right)$$

Ce résultat étant le même pour les N atomes i , la contribution $\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left(-\frac{6K}{r_{ij}^6} \right)$ est donc $-4\pi \frac{N^2}{V} \left(\frac{K}{r_{\min}^3} \right)$ et la relation démontrée dans le paragraphe précédent devient :

$$0 = 2 E_c - 3pV - 4\pi \frac{N^2}{V} \left(\frac{K}{r_{\min}^3} \right)$$

En divisant par $n = \frac{N}{N_A}$ pour faire apparaître des grandeurs molaires (indice m), on arrive à :

$$0 = 2 E_{cm} - 3pV_m - 4\pi \frac{N N_A}{V} \left(\frac{K}{r_{\min}^3} \right)$$

$$0 = 2 E_{cm} - 3pV_m - 4\pi \frac{N_A^2}{V_m} \left(\frac{K}{r_{\min}^3} \right)$$

si l'on admet (ce sera démontré plus loin) que l'on a toujours $E_c = NkT$ soit encore $E_{cm} = \frac{3}{2} RT$ (par définition $R = N_A k$), on arrive à :

$$pV_m = RT - \frac{4\pi}{3} \frac{N_A^2}{V_m} \left(\frac{K}{r_{\min}^3} \right)$$

Posons $\alpha = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{N_A^2}{r_{\min}^3} \right)$ (rien à voir avec la polarisabilité), l'écriture se simplifie en :

$$pV_m = RT - \frac{\alpha K}{V_m}$$

$$\left(p + \frac{\alpha K}{V_m^2} \right) V_m = RT$$

En fait, un second correctif s'impose : dans le calcul du nombre d'atomes entre r et $r + dr$, on a introduit une densité particulière $\frac{N}{V}$; en fait les centres des atomes n'occupent pas un volume total V mais un peu moins à cause de la distance minimale d'approche. De façon phénoménologique, on remplace V_m par $(V_m - b)$ (sauf dans le terme correctif $\alpha K/V_m^2$: à l'ordre 1, on ne corrige pas les termes correctifs) où b (rien à voir avec le b introduit plus haut) est grosso-modo la place qu'occupent les atomes s'ils sont tous en contact les uns avec les autres et l'équation devient, selon que K est constant (gaz non polaire) ou inversement proportionnel à T (gaz polaire en bonne approximation), l'une ou l'autre des celles-ci (attention a n'a rien à voir avec celui défini plus haut et n'a pas le même sens ni la même dimension dans les deux cas) :

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (\text{gaz de VAN DER WAALS})$$

$$\left(p + \frac{a}{T V_m^2}\right) (V_m - b) = RT \quad (\text{gaz de BERTHELOT})$$

Nous verrons plus loin comment vérifier expérimentalement la pertinence de tels modèles.

Remarque 1 : on reconnaît dans le terme $\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left(-\frac{6K}{r_{ij}^6}\right)$ six l'énergie potentielle totale d'interaction $E_{pm} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left(-\frac{K}{r_{ij}^6}\right)$, d'où avec les notations introduites ci-dessus $E_{pm} = -\frac{\alpha K}{2V_m}$ et, pour un gaz de VAN DER WAALS, $E_{pm} = -\frac{a}{2V_m}$; ce qui donne pour l'énergie interne molaire $U_m = E_{cm} + E_{pm} = \frac{3}{2} RT - \frac{a}{2V_m}$. Ce résultat est partiellement satisfaisant : il donne pour l'énergie d'interaction, exprimée en fonction des constantes de l'équation d'état, le bon résultat... à un facteur 2 près par rapport à l'approche purement thermodynamique (voir chapitre E-IV sur la thermodynamique avec les deux principes).

L'erreur provient que l'on a confondu l'énergie moyenne avec l'énergie tout court, ce qui a un effet catastrophique sur la loi de force; expliquons, en simplifiant au maximum l'écriture. Dans les deux premiers modèles, on a calculé l'énergie moyenne par :

$$\langle U \rangle = Cte \int U \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) d\Omega = Cte \int U \left(1 - \frac{U}{kT}\right) d\Omega = -\frac{Cte}{kT} \int U^2 d\Omega$$

où $d\Omega$ symbolise dans le premier modèle le produit de deux angle solides et la constante vaut $\frac{1}{(4\pi)^2}$ ou $\frac{1}{4\pi}$ selon le modèle et les termes en U au degré un disparaissant dans l'intégration (cf supra).

La force radiale (la seule qui soit utile au calcul) a pour moyenne :

$$\begin{aligned} \langle F_r \rangle &= Cte \int F_r \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) d\Omega = Cte \int \left(-\frac{\partial U}{\partial r}\right) \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) d\Omega = \dots \\ &\dots = -Cte \int \frac{\partial U}{\partial r} \left(1 - \frac{U}{kT}\right) d\Omega = \frac{Cte}{kT} \int U \frac{\partial U}{\partial r} d\Omega \end{aligned}$$

où la constante de normalisation a, bien sûr, la même valeur et où, là aussi les termes d'ordre un disparaissent.

Or nous avons utilisé comme expression de la force radiale :

$$F_r = -\frac{d\langle U \rangle}{dr} = \frac{Cte}{kT} \frac{d}{dr} \int U^2 d\Omega$$

où l'on peut permuter la dérivation par rapport à r et l'intégration par rapport aux angles, soit :

$$F_r = \frac{Cte}{kT} \int \frac{dU^2}{dr} d\Omega = 2 \frac{Cte}{kT} \int U \frac{dU}{dr} d\Omega$$

Nous avons donc dans l'utilisation du viriel, une expression de la force deux fois trop grande. En rectifiant, en la divisant par deux, l'expression de α défini plus haut, l'énergie molaire d'interaction devient $E_{pm} = -\frac{\alpha K}{2V_m}$ et, pour un gaz de VAN DER WAALS, $-\frac{a}{V_m}$. Tout ceci explique l'incohérence apparente et lui apporte une solution¹⁹.

Remarque 2 (qui n'a rien à voir avec les gaz) : Si l'on reprend l'étude précédente non plus avec des forces de VAN DER WAALS mais des forces de gravitation, le changement d'exposant conduit cette fois à $2E_c - 3pV + E_p = 0$ et si on l'applique au système solaire contenu dans une sphère qui l'englobe ou à notre galaxie dans une sphère qui l'englobe, la pression sur la paroi est nulle car les éléments du système solaire ou de la galaxie, dans leur mouvement de rotation, ne viennent pas la heurter. On a alors $E_p = -2E_c$ qui est un résultat connu pour un système à deux corps, ici généralisé à un nombre quelconque de corps. Ce résultat est aussi valable pour un atome formé d'un noyau et d'électrons dans le modèle planétaire.

5 L'apport de la thermodynamique statistique.

On se place dans toute cette partie dans le cadre du modèle canonique (voir chapitre E-VIII). Le thermostat est à la température T

5.a Gaz parfait monoatomique.

On ne fait ici que copier-coller²⁰, en l'adaptant au thème de ce chapitre, un paragraphe du chapitre E-VIII concernant la thermodynamique statistique où il servait d'exemple.

• Comment discrétiser le continu.

Un gaz parfait est un gaz sans interaction entre ses molécules, son énergie est donc somme des énergies de ses molécules sans terme d'énergie potentielle d'interaction ; on est donc, pour un système à N molécules, dans le cadre d'une factorisation de la fonction de partition en $Z = Z_1^N$.

Si le gaz est monoatomique, les atomes identifiables à des points matériels ont une énergie qui se réduit à l'énergie cinétique $U = \frac{1}{2} m \vec{v}^2$ ou encore, en introduisant la quantité de mouvement $\vec{p} = m \vec{v}$, $U = \frac{\vec{p}^2}{2m}$ où \vec{v} (ou \vec{p}) peut prendre toutes les valeurs possibles de façon continue. Le micro-état d'un atome ponctuel est la donnée non seulement de sa quantité de mouvement, mais aussi de sa position ; il est donc décrit par un point de l'*espace*

19. Comme je n'ai jamais rencontré de livre ou d'article confrontant les résultats de la méthode du viriel sur l'équation d'état d'une part et sur l'énergie interne d'autre part, je n'ai jamais rencontré ce problème d'incohérence ni a fortiori sa résolution. Donc je suis plutôt satisfait de moi. Et toi, cher lecteur ?

20. Mon approche thématique se complait à de telles répétitions et nécessite parfois des aller-retours entre chapitres.

des phases à six dimensions et dont les coordonnées sont celles de la position (x, y, z) et les composantes de la quantité de mouvement (p_x, p_y, p_z) . Cet espace est divisés en *cellules* d'hyper-volume h^3 .

• **Calcul de la fonction de partition.**

Considérons un des atomes du gaz parfait enfermé dans un domaine \mathcal{V} de volume V , situé au point $M \in \mathcal{V}$ de coordonnées (x, y, z) et de quantité de mouvement \vec{p} de composantes (p_x, p_y, p_z) et donc d'énergie $U = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$ (où $p = \|\vec{p}\|$).

La première étape de notre calcul consiste à calculer combien de cellules d'hyper-volume h^3 donc combien de micro-états correspondent à une énergie comprise entre $U = \frac{p^2}{2m}$ et $U + dU = \frac{(p+dp)^2}{2m}$. Notre atome est dans ce cas si M est dans \mathcal{V} de volume V et si dans un espace à trois dimensions le point de coordonnées (p_x, p_y, p_z) se trouve entre les sphères centrées sur l'origine de rayons p et $p + dp$, dans un volume :

$$\frac{4}{3} \pi (p + dp)^3 - \frac{4}{3} \pi p^3 = d \left(\frac{4}{3} \pi p^3 \right) = 4 \pi p^2 dp$$

Dans l'espace des phases le point de coordonnées (x, y, z, p_x, p_y, p_z) correspondant à notre intervalle d'énergie occupe donc un hyper-volume $4 \pi V p^2 dp$ correspond à un nombre de cellules :

$$dn = \frac{4 \pi V p^2 dp}{h^3}$$

Si dU est assez petit devant U , le terme de la fonction de partition est pratiquement $e^{-\frac{U}{kT}}$ pour toutes les énergies entre U et $U + dU$, approximation d'autant meilleure que dU est petit.

Ce dénombrement de micro-états réalisé, pour calculer la fonction de partition Z_1 relative à un seul atome, nous devons, tranche d'énergie par tranche d'énergie, additionner les produits du nombre dn de micro-états par tranche et du terme $e^{-\frac{U}{kT}}$, soit encore $e^{-\frac{p^2}{2mkT}}$, d'un état de cette tranche. L'approximation s'améliore quand dU diminue et par passage à la limite, on passe d'une somme discrète à l'intégrale :

$$Z_1 = \int_{p=0}^{p=\infty} \frac{4 \pi V p^2 dp}{h^3} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} = \frac{4 \pi V}{h^3} \int_0^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p^2 dp$$

La suite relève provisoirement du calcul intégral. Introduisons u , réel positif tel que $u^2 = \frac{p^2}{2mkT}$ d'où :

$$u = \frac{p}{\sqrt{2mkT}} \quad \text{et} \quad du = \frac{dp}{\sqrt{2mkT}}$$

et donc, avec une intégration par parties :

$$Z_1 = \frac{4 \pi V}{h^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} e^{-u^2} u^2 du$$

$$\begin{aligned}
Z_1 &= \frac{4\pi V}{h^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty -2u \, du \, e^{-u^2} \left(-\frac{u}{2}\right) = \frac{4\pi V}{h^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \left(-\frac{u}{2}\right) d\left(e^{-u^2}\right) \\
Z_1 &= \frac{4\pi V}{h^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \left[-\frac{u}{2} e^{-u^2}\right]_0^\infty - \frac{4\pi V}{h^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty d\left(-\frac{u}{2}\right) \left(e^{-u^2}\right) \\
Z_1 &= 0 + \frac{2\pi V}{h^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{-u^2} \, du
\end{aligned}$$

Or $\int_0^\infty e^{-u^2} \, du = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ est un résultat classique, d'où :

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}$$

Pour alléger la suite de l'exposé nous regrouperons les constantes sous un nom unique $\alpha = \frac{1}{h^3} (2\pi mk)^{\frac{3}{2}}$, d'où $Z_1 = \alpha V T^{\frac{3}{2}}$ puis, grâce à la règle de factorisation, la fonction de partition pour un gaz à N atomes :

$$Z = \left(\alpha V T^{\frac{3}{2}}\right)^N$$

• Conclusions.

La suite relève de l'application automatique des calculs-types du modèle canonique, qui donne ici les fonctions d'état du gaz parfait monoatomique en moyenne statistique.

$$\langle F \rangle = -kT \ln Z = -NkT \ln \left(\alpha V T^{\frac{3}{2}}\right) = -NkT \left(\ln \alpha + \ln V + \frac{3}{2} \ln T\right)$$

$$\langle S \rangle = -\frac{d\langle F \rangle}{dT} = Nk \ln \left(\alpha V T^{\frac{3}{2}}\right) + NkT \frac{3}{2T} = Nk \ln \left(\alpha V T^{\frac{3}{2}}\right) + \frac{3}{2} Nk$$

$$\langle U \rangle = \langle F \rangle + T \langle S \rangle = \frac{3}{2} NkT$$

$$\langle C_v \rangle = \left. \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \right|_V = \frac{3}{2} Nk \quad \text{correspondant à une valeur molaire} \quad C_{vm} = \frac{3}{2} R$$

On retrouve les résultats classiques si l'on prend $k = R/\mathcal{N}_A$, quotient de la constante des gaz parfaits par le nombre d'AVOGADRO (car alors, $nR = \frac{N}{\mathcal{N}_A} R = Nk$). Pour l'énergie (interne) l'identité saute aux yeux ; pour l'entropie, en thermodynamique classique, on raisonne ainsi :

$$dU = \delta W_{\text{rév.}} + \delta Q_{\text{rév.}} = -p \, dV + T \, dS$$

soit ici

$$\frac{3}{2} nR \, dT = -\frac{nRT}{V} \, dV + T \, dS$$

d'où :

$$dS = \frac{3}{2} nR \frac{dT}{T} + nRT \frac{dV}{V}$$

$$S = \frac{3}{2} n R \ln T + n R T \ln V + Cte = n R \ln \left(V T^{\frac{3}{2}} \right) + Cte = N k \ln \left(V T^{\frac{3}{2}} \right) + Cte$$

C'est bien la même expression mais, cerise sur la gateau, le modèle canonique précise, sans qu'il soit besoin d'évoquer le troisième principe ou principe de NERNST, devenu inutile, la valeur de la constante :

$$Cte = N k \ln \alpha + \frac{3}{2} N k = N k \ln \left(\frac{1}{h^3} (2 \pi m k)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} N k$$

L'identification de l'énergie et de l'entropie dans les deux théories entraîne celle de l'énergie libre.

Désormais dans la suite de ce chapitre, on écrira U pour $\langle U \rangle$ et ainsi de suite puisque l'identification avec les expressions classiques et la valeur infime des fluctuations statistiques le permettent.

L'énergie libre F dont l'expression vient d'être établie, se présente comme une fonction de T et V . L'identification avec les notions classiques permet alors d'affirmer que l'on a $dF = -p dV + T dS$ et donc que $p = -\frac{\partial F}{\partial V}$. On a donc successivement :

$$F = -N k T \ln \left(\alpha V T^{\frac{3}{2}} \right) = -N k T \ln \alpha - N k T \ln V - \frac{3}{2} N k T \ln T$$

d'où $p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N k T}{V}$ et $pV = N k T$. On retrouve bien l'équation d'état classique du gaz parfait.

5.b Gaz parfait diatomique.

• Energie d'une molécule diatomique.

Soit une molécule diatomique, symétrique pour simplifier les calculs sans en modifier l'essence, formée de deux atomes supposés ponctuels, de masse m , placés aux points A et B et reliés par une liaison dont l'énergie potentielle E_p n'est fonction que de $r = \|\overrightarrow{AB}\|$. On peut certes donner son énergie totale sous la forme $E_t = \frac{1}{2} m \vec{v}_A^2 + \frac{1}{2} m \vec{v}_B^2 + E_p(r)$ mais ce n'est guère pertinent.

On sait (voir mécanique des systèmes et des solides) que l'énergie cinétique totale peut aussi s'exprimer ainsi :

$$E_c = \frac{1}{2} m_{\text{tot}} \vec{v}_G^2 + E_c^*$$

où G est le centre de gravité (ici le milieu de AB) et E_c^* l'énergie cinétique calculée dans le référentiel barycentrique. Ici $m_{\text{tot.}} = 2m$ que l'on notera M .

Puisque G est le milieu de AB et en notant $\overrightarrow{AB} = r \vec{u}$, on a :

$$\overrightarrow{GB} = \frac{1}{2} r \vec{u} \quad \text{et} \quad \overrightarrow{GA} = -\frac{1}{2} r \vec{u}$$

$$\vec{v}_B^* = \frac{d}{dt} \overrightarrow{GB} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (r \vec{u}) \quad \text{et} \quad \vec{v}_A^* = \frac{d}{dt} \overrightarrow{GA} = -\frac{1}{2} \frac{d}{dt} (r \vec{u})$$

$$\begin{aligned} E_c^* &= \frac{1}{2} m \vec{v}_A^{*2} + \frac{1}{2} m \vec{v}_B^{*2} = \frac{1}{2} m \left(\frac{1}{2} \frac{d}{dt} (r \vec{u}) \right)^2 + \frac{1}{2} m \left(-\frac{1}{2} \frac{d}{dt} (r \vec{u}) \right)^2 = \dots \\ &\dots = \frac{1}{4} m \left(\frac{d}{dt} (r \vec{u}) \right)^2 = \frac{1}{4} m \left(\dot{r} \vec{u} + r \dot{\vec{u}} \right)^2 = \frac{1}{4} m \left(\dot{r}^2 \vec{u}^2 + 2 r \dot{r} \vec{u} \cdot \dot{\vec{u}} + r^2 \dot{\vec{u}}^2 \right) \end{aligned}$$

Or $\vec{u}^2 = 1$ d'où aussi, par dérivation (et division par deux) $\vec{u} \cdot \dot{\vec{u}} = \vec{0}$. Par ailleurs, on sait (mécanique des solides ou changement de référentiel) qu'il existe un vecteur rotation $\vec{\Omega}$ tel que $\dot{\vec{u}} = \vec{\Omega} \wedge \vec{u}$; finalement :

$$E_c^* = \frac{1}{4} m \left[\dot{r}^2 + r^2 (\vec{\Omega} \wedge \vec{u})^2 \right]$$

Choisissons une base vectorielle orthonormée directe contenant le vecteur unitaire \vec{u} , disons la base $(\vec{u}, \vec{u}', \vec{u}'')$; on peut écrire $\vec{\Omega} = \Omega \vec{u} + \Omega' \vec{u}' + \Omega'' \vec{u}''$, d'où l'on tire $\vec{\Omega} \wedge \vec{u} = \Omega'' \vec{u}' - \Omega' \vec{u}''$. On arrive ainsi à :

$$E_t = E_c + E_p(r) = \frac{1}{2} M \vec{v}_G^2 + E_c^* + E_p(r) = \frac{1}{2} M \vec{v}_G^2 + \frac{1}{4} m r^2 \Omega'^2 + \frac{1}{4} m r^2 \Omega''^2 + \frac{1}{4} m \dot{r}^2 + E_p(r)$$

Pour finir, effectuons un développement limité de $E_p(r)$ autour de la position d'équilibre r_0 :

$$E_p(r) = E_p(r_0) + (r - r_0) \left. \frac{dE_p}{dr} \right|_{r_0} + \frac{1}{2} (r - r_0)^2 \left. \frac{d^2E_p}{dr^2} \right|_{r_0} + \dots$$

puisque un équilibre correspond à un minimum d'énergie potentielle, on a $\left. \frac{dE_p}{dr} \right|_{r_0} = 0$ et $\left. \frac{d^2E_p}{dr^2} \right|_{r_0} > 0$ que l'on note désormais κ et par ailleurs, l'énergie potentielle étant définie à une constante additive près, on peut choisir $E_p(r_0) = 0$. Finalement en posant $x = r - r_0$, on arrive à $E_p(r) = \frac{1}{2} \kappa x^2$ et puisque $\dot{r} = \dot{x}$, en introduisant la masse réduite $\mu = \frac{m m}{m+m} = \frac{m}{2}$ et en introduisant $J = m \left(\frac{r}{2}\right)^2 + m \left(\frac{r}{2}\right)^2 = \frac{1}{2} m r^2$, valeur commune des moments d'inertie²¹ de la molécules par rapport à deux axes passant par G et parallèles à \vec{u}' et \vec{u}'' (pour le troisième axe, parallèle à \vec{u} , le moment d'inertie est nul car les masses ponctuelles sont sur l'axe) :

$$E_t = \frac{1}{2} M \dot{x}_G^2 + \frac{1}{2} M \dot{y}_G^2 + \frac{1}{2} M \dot{z}_G^2 + \frac{1}{2} J \Omega'^2 + \frac{1}{2} J \Omega''^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{x}^2 + \frac{1}{2} \kappa x^2$$

On a donc décomposé l'énergie totale en somme de sept termes dont nous allons maintenant préciser le sens :

21. voir les chapitres B-VIII et B-IX de mécanique des solides.

- les trois premiers correspondent à l'énergie cinétique de translation du centre de gravité.
- les deux suivants à l'énergie cinétique de rotation de la molécule supposée indéformable (c'est-à-dire avec r constant)
- les deux derniers à l'énergie cinétique et potentielle de vibration de la liaison (variations de r)

Ces termes sont indépendants et la fonction de partition se factorise²² ce qui permet de traiter les termes indépendamment les uns des autres, chacun apportant sa contribution de façon additive²³.

Remarque 1 : La contribution de l'énergie cinétique de translation de G est formellement la même que pour un gaz parfait monoatomique et l'on retrouve donc les mêmes résultats.

Remarque 2 : Pour une molécule polyatomique, la même démarche conduit à trois termes d'énergie cinétique de translation, trois termes d'énergie cinétique de rotation, dont un nul si la molécule est linéaire, et des termes d'énergie cinétique et potentielle de vibration plus ou moins complexes correspondant à des déformations linéaires et angulaires. Nous avons décidé d'en faire l'impasse.

• Energie de vibration.

On commence par celle-là car elle est plus facile à gérer.

C'est ici la mécanique quantique (voir chapitre B-XIX) qui introduit la quantification nécessaire à la mise en œuvre de la fonction de partition. Un oscillateur de pulsation $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ a une énergie totale quantifiée par un entier n positif ou nul, donnée par la formule $E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$, formule que nous admettons ici.

La fonction de partition est donc :

$$\begin{aligned} Z_{\text{vib.}} &= \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) = \sum_n \exp\left(-\frac{(n + \frac{1}{2}) \hbar \omega}{kT}\right) = \dots \\ &\dots = \exp\left(-\frac{\hbar \omega}{2kT}\right) \sum_n \left[\exp\left(-\frac{\hbar \omega}{kT}\right)\right]^n = \frac{\exp\left(-\frac{\hbar \omega}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega}{kT}\right)} \end{aligned}$$

soit en multipliant haut et bas par $\exp\left(\frac{\hbar \omega}{2kT}\right)$

$$Z_{\text{vib.}} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{2kT}\right) - \exp\left(-\frac{\hbar \omega}{2kT}\right)} = \frac{1}{2 \operatorname{sh}\left(\frac{\hbar \omega}{2kT}\right)}$$

d'où successivement :

$$F_{\text{vib.}} = -kT \ln Z_{\text{vib.}} = kT \ln \left[2 \operatorname{sh}\left(\frac{\hbar \omega}{2kT}\right) \right]$$

22. voir le chapitre E-VIII traitant de la thermodynamique statistique.

23. même remarque.

$$\begin{aligned}
S_{\text{vib.}} &= -\frac{\partial F_{\text{vib.}}}{\partial T} = -k \ln \left[2 \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) \right] - kT \frac{1}{2 \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right)} \frac{\partial}{\partial T} \left[2 \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) \right] \\
S_{\text{vib.}} &= -k \ln \left[2 \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) \right] - kT \frac{2 \operatorname{ch} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right)}{2 \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right)} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) \\
S_{\text{vib.}} &= -k \ln \left[2 \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) \right] + kT \frac{\operatorname{ch} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right)}{\operatorname{sh} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right)} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT^2} \right) \\
S_{\text{vib.}} &= -k \ln \left[2 \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) \right] + \left(\frac{\hbar \omega}{2T} \right) \frac{\operatorname{ch} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right)}{\operatorname{sh} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right)} \\
U_{\text{vib.}} &= F_{\text{vib.}} + T S_{\text{vib.}} = \left(\frac{\hbar \omega}{2} \right) \frac{\operatorname{ch} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right)}{\operatorname{sh} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right)}
\end{aligned}$$

et si l'on préfère visualiser les résultats à partir des capacités thermiques

$$\begin{aligned}
C_{v\text{vib.}} &= \frac{\partial U_{\text{vib.}}}{\partial T} = \dots = - \left(\frac{\hbar \omega}{2} \right) \frac{1}{\operatorname{sh}^2 \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right)} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) \\
C_{v\text{vib.}} &= k \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right)^2 \frac{1}{\operatorname{sh}^2 \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right)}
\end{aligned}$$

Reste à exploiter ces résultats relatifs à un atome et à multiplier par N , nombre d'atome pour un gaz. Il est intéressant d'en déduire les comportements asymptotiques à haute et basse température, au moins pour l'énergie interne et pour la capacité thermique à volume constant.

A basse température $\frac{\hbar \omega}{2kT}$ tend vers l'infini et l'on a les équivalents suivants

$$\operatorname{ch} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) \sim \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) \sim \frac{1}{2} \exp \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right)$$

d'où

$$\begin{aligned}
U_{\text{vib.}} &\rightarrow \frac{\hbar \omega}{2} \\
C_{v\text{vib.}} &\rightarrow 0
\end{aligned}$$

A haute température $\frac{\hbar \omega}{2kT}$ tend vers zéro et l'on a les équivalents suivants

$$\begin{aligned}
\operatorname{ch} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) &\sim 1 \\
\operatorname{sh} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) &\sim \frac{\hbar \omega}{2kT}
\end{aligned}$$

d'où

$$U_{\text{vib.}} \sim kT \quad \text{soit, en valeur molaire : } RT$$

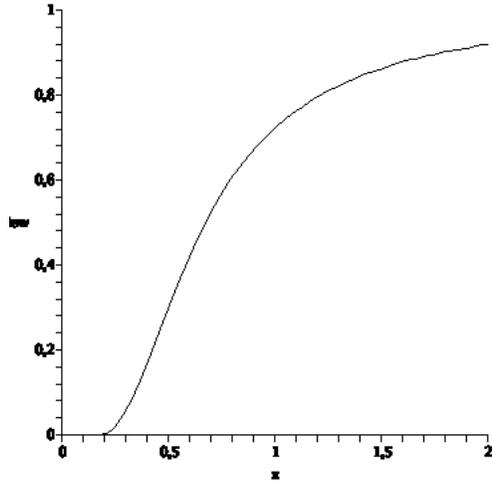


FIGURE 3 – Capacité thermique de vibration.

$C_{vib.} \rightarrow k$ soit, en valeur molaire : R

Pour le tracé de courbes, celui de la capacité thermique est le plus parlant et il est judicieux de passer par des coordonnées réduites. On introduit une température caractéristique de vibration $T_{vib.} = \frac{\hbar\omega}{2k}$ et l'on trace la courbe donnant $y = \frac{C_{vib.}}{k}$ en fonction de $x = \frac{T}{T_{vib.}}$, soit :

$$y = \frac{1}{x^2 \operatorname{sh}^2\left(\frac{1}{x}\right)}$$

On obtient le graphe 3 p. 34. qui montre que les termes vibratoires sont négligeables en dessous de $0,2 \cdot T_{vib.}$

Il n'y a pas de moyen simple d'évaluer κ donc la température caractéristique. Un moyen détourné est la spectroscopie : en effet un photon dont l'énergie $h\nu = \hbar\omega_{\text{photon}}$ est égale à la différence $\hbar\omega_{vib.}$ entre niveaux énergétiques de vibration, donc à égalité de pulsation, peut être absorbé. Pour l'oxygène par exemple, la vibration provoque dans le spectre infrarouge une absorption autour de $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega} \approx 6\mu\text{m}$ qui, tous calculs faits donne $T_{vib.} \approx 1\,200\text{ K}$ et donc à température ambiante, les termes vibratoires sont pratiquement négligeables ; on dit que la vibration est *gelée*.

• Energie de rotation.

Là encore, c'est la mécanique quantique qui introduit la quantification nécessaire à la mise en œuvre de la fonction de partition. L'énergie cinétique totale de rotation est quantifiée par un entier n positif ou nul, donnée par la formule $E_n = n(n+1) \frac{\hbar^2}{2J}$ avec

une multiplicité $\mathcal{M}_n = (2n + 1)$ c'est-à-dire que $(2n + 1)$ micro-états ont l'énergie E_n . Là encore, nous admettrons ce résultat.

La fonction de partition est donc :

$$\begin{aligned} Z_{\text{rot.}} &= \sum_n \mathcal{M}_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) = \dots \\ &\dots = \sum_n (2n + 1) \exp\left(-\frac{n(n+1)\hbar^2}{2JkT}\right) = \sum_n (2n + 1) \left[\exp\left(-\frac{\hbar^2}{2JkT}\right)\right]^{n(n+1)} \end{aligned}$$

résultat qui s'exprime à l'aide de la fonction f définie comme somme d'une série entière :

$$\begin{aligned} f(X) &= \sum_n (2n + 1) X^{n(n+1)} \\ Z_{\text{rot.}} &= f\left[\exp\left(-\frac{\hbar^2}{2JkT}\right)\right] \end{aligned}$$

Cette fonction f ne fait pas partie du bestiaire courant des mathématiciens et n'a pas reçu de nom. Ce n'est pas pour autant²⁴ qu'elle soit problématique. Une série entière se calcule aisément par un simple programme itératif, de la même façon qu'une exponentielle, une fonction trigonométrique ou hyperbolique ; c'est du reste ce que fait une calculatrice ou ce qu'ont fait à la main des moines pour établir les tables de logarithmes qui ont servi à tous les scientifiques jusqu'environ 1975 (le Haut Moyen-Âge donc). Si l'on effectue, grâce à un logiciel approprié ce genre de calculs, on arriverait, en coordonnées réduites au même genre de courbe que celle de la figure 3 p. 34.

Toutefois, il est aisé d'étudier les comportements asymptotiques à haute et basse température, au moins pour l'énergie interne et pour la capacité thermique à volume constant.

A basse température $\frac{\hbar^2}{2JkT}$ tend vers l'infini et $X = \exp\left(-\frac{\hbar^2}{2JkT}\right)$ vers zéro. chaque terme de la série entière est négligeable devant celui qui le précède ; on peut donc se contenter non du premier qui disparaîtra dans les calculs ultérieurs, mais des deux premiers, d'où :

$$Z_{\text{rot.}} \approx 1 + 3X^2$$

$$\begin{aligned} F_{\text{rot.}} &= -kT \ln Z_{\text{rot.}} = -kT \ln(1 + 3X^2) = \dots \\ &\dots \approx -3kT X^2 = -3kT \left[\exp\left(-\frac{\hbar^2}{2JkT}\right)\right]^2 = -3kT \exp\left(-\frac{\hbar^2}{JkT}\right) \end{aligned}$$

où l'on s'est servi de l'équivalent classique de $\ln(1 + x)$ pour x petit, puis :

$$S_{\text{rot.}} = -\frac{\partial F_{\text{rot.}}}{\partial T} \approx 3k \exp\left(-\frac{\hbar^2}{JkT}\right) + 3kT \exp\left(-\frac{\hbar^2}{JkT}\right) \frac{\hbar^2}{JkT^2}$$

24. Un sans-papiers est un être humain comme un autre, non ?

$$U_{\text{rot.}} = F_{\text{rot.}} + T S_{\text{rot.}} \approx 3 k T^2 \exp\left(-\frac{\hbar^2}{J k T}\right) \frac{\hbar^2}{J k T^2} = \frac{3 \hbar^2}{J} \exp\left(-\frac{\hbar^2}{J k T}\right) \quad \text{négligeable}$$

$$C_{v\text{rot.}} = \frac{\partial U_{\text{rot.}}}{\partial T} = \frac{3 \hbar^2}{J} \exp\left(-\frac{\hbar^2}{J k T}\right) \frac{\hbar^2}{J k T^2} = \frac{3 \hbar^4}{J^2 k T^2} \exp\left(-\frac{\hbar^2}{J k T}\right)$$

ce dernier résultat étant lui aussi négligeable car le comportement de l'exponentielle l'emporte sur celui de la fraction rationnelle.

A haute température $\frac{\hbar^2}{2 J k T}$ tend vers zéro et on va se servir de la comparaison classique entre la série $\sum_n f(n)$ et l'intégrale $\int f(t) dt$.

En posant $f(t) = (2t + 1) x^{t(t+1)}$ où $x = \exp\left(-\frac{\hbar^2}{2 J k T}\right)$, on va ici comparer, pour une valeur de x donné, $Z(x) = \sum_{n \in \mathbb{N}} f(n)$ à l'intégrale $I(x) = \int_0^\infty f(t) dt$ qui se calcule aisément car on reconnaît une intégration du type $\int g'(t) H'(g(t)) dt = H[g(t)]$; donc, sans oublier que $x = \exp\left(-\frac{\hbar^2}{2 J k T}\right)$ est inférieur à 1 et son logarithme négatif :

$$\begin{aligned} I(x) &= \int_0^\infty f(t) dt = \int_0^\infty (2t + 1) x^{t(t+1)} dt = \int_0^\infty (2t + 1) \exp((t^2 + t) \ln x) dt = \dots \\ &\dots = \left[\frac{1}{\ln x} \exp((t^2 + t) \ln x) \right]_0^\infty = \left[\frac{1}{\ln x} x^{t(t+1)} \right]_{t=0}^{t \rightarrow \infty} = -\frac{1}{\ln x} = \frac{2 J k T}{\hbar^2} \end{aligned}$$

On peut ensuite montrer que quand T tend vers l'infini, donc x vers 0, la fonction de partition $Z(x)$ est équivalente à $I(x)$ mais la démonstration est délicate car la fonction $f(t)$ n'est pas décroissante partout. Pour ne pas rompre le fil de l'exposé physique, elle est proposée en annexe en fin de chapitre.

La suite utilise le rituel :

$$\begin{aligned} F_{\text{rot.}} &= -k T \ln Z_{\text{rot.}} \approx -k T \ln\left(\frac{2 J k T}{\hbar^2}\right) \\ S_{\text{rot.}} &= -\frac{\partial F_{\text{rot.}}}{\partial T} \approx k \ln\left(\frac{2 J k T}{\hbar^2}\right) + k T \frac{\frac{2 J k}{\hbar^2}}{\frac{2 J k T}{\hbar^2}} = k \ln\left(\frac{2 J k T}{\hbar^2}\right) + k \\ U_{\text{rot.}} &= F_{\text{rot.}} + T S_{\text{rot.}} \approx k T \quad \text{soit, en valeur molaire : } R T \\ C_{v\text{rot.}} &= \frac{\partial U_{\text{rot.}}}{\partial T} = k \quad \text{soit, en valeur molaire : } R \end{aligned}$$

Par analogie avec l'énergie de vibration, assez au-dessous d'une température caractéristique l'énergie de rotation est gelée, assez au-dessus, elle atteint la valeur limite molaire $k T$ et c'est autour de cette température que le dégel a lieu. Les expressions trouvées suggèrent comme variable réduite, à mettre sous la forme $x = \frac{T}{T_{\text{rot.}}}$, l'expression $\frac{2 J k T}{\hbar^2}$ d'où $T_{\text{rot.}} = \frac{\hbar^2}{2 J k}$.

Contrairement au cas de la vibration, on a ici les moyens d'évaluer cette température avant même de faire une expérience. Prenons le cas de l'oxygène ou de l'azote dont on

connaît les masses molaires, soit avec la notation choisie plus haut $2m\mathcal{N}_A = 28$ ou $32 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$ d'où $m \sim 2,5 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ avec des longueurs de liaison r proches de $1,5 \text{ \AA}$ soit $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, on en déduit $J = \frac{1}{2} m r^2 \sim 3 \cdot 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ puis avec $k = 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ SI}$ et $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ SI}$, $T_{\text{rot.}} \sim 1 \text{ K}$. C'est dire que sauf très près du zéro absolu, l'énergie de rotation est totalement dégelée et le $C_{v\text{rot.}}$ molaire a sa valeur limite R . Le seul cas qui fasse exception est l'hydrogène, trente fois plus léger qui a donc une température caractéristique trente fois plus grande, pour lequel on observe un gel partiel pour des températures basses mais pas trop.

Remarque 1 : Revenons sur la quantification. En fait c'est le module σ du moment cinétique $\vec{\sigma}$ par $\sigma^2 = n(n+1)\hbar^2$. Pour un solide l'énergie cinétique de rotation a pour expression $E_{\text{rot.}} = \frac{1}{2} \vec{\sigma} \cdot \vec{\omega}$ et $\vec{\sigma}$ est lié au vecteur rotation $\vec{\omega}$ par $\vec{\sigma} = (J) \vec{\omega}$ où (J) est la matrice d'inertie. Dans la base vectorielle $(\vec{u}, \vec{u}', \vec{u}'')$ définie plus haut, (J) est diagonale par symétrie et ces valeurs propres (cf supra) sont $0, J$ et J et l'on arrive aisément à $\sigma^2 = J^2 \Omega^2 + J^2 \Omega'^2$ toujours avec les notations définies plus haut et à :

$$E_{\text{rot.}} = \frac{1}{2} J \Omega^2 + \frac{1}{2} J \Omega'^2 = \frac{n(n+1)\hbar^2}{2J}$$

L'étude de thermodynamique statistique qui précède s'applique donc bien à la somme des deux termes de l'énergie cinétique de rotation et non à l'un quelconque des deux, le résultat n'a pas à être doublé.

Remarque 2 : Pour une molécule polyatomique non linéaire, sauf rares exceptions²⁵, les valeurs propres, non nulles, ne sont pas identiques et la quantification de σ ne se transcrit pas de façon exploitable à l'énergie de rotation. On ne peut revenir qu'à un traitement classique à variation continue et discrétisé par partage en cellules d'hyper-volume h^3 dans un espace des phases portant non plus sur les positions linéaires et quantité de mouvement mais sur les positions angulaires et les moments cinétiques. Selon x , par exemple, les énergies de translation et de rotation sont toutes deux quadratiques, l'une en p_x^2 , l'autre en σ_x^2 on aboutit donc au même type de calcul et au même résultat d'une énergie de rotation moyenne en $\frac{3}{2} RT$ en valeur molaire. Malheureusement, ce modèle classique ne rend pas compte du gel à très basse température.

• Synthèse.

Rappelons que nous étudions des molécules diatomiques.

Ne parlons ici que de l'énergie interne molaire (mais l'on peut mener cette étude pour toutes les autres fonctions d'état). Le terme de translation $\frac{3}{2} RT$ est toujours présent... quoiqu'à très basse température le dénombrement dans l'espace des phases des états de faible énergie n'est pas rigoureux, mais il faut vraiment être très très près du zéro absolu pour en voir les conséquences.

²⁵. la molécule « ballon de football » ou fullerène par exemple.

Dès que l'on dépasse une température de quelques petits kelvins (sauf pour le dihydrogène), le terme de rotation RT s'ajoute pour un total de $\frac{5}{2}RT$.

A plus haute température, entre environ $0,2T_{\text{vib}}$ et $2T_{\text{vib}}$. (à peu près de 200 à 2000 K pour l'air), le terme supplémentaire de vibration passe progressivement de 0 à RT et l'énergie interne de $\frac{5}{2}RT$ à $\frac{7}{2}RT$.

A plus haute température encore (de l'ordre 10 000 K), on peut aussi envisager de tenir compte des niveaux excités du nuage électronique mais ce serait formel car, à ces températures, l'agitation thermique provoque non seulement cette excitation mais aussi des ionisations spontanées et l'on passe du gaz au plasma avec des interactions électrostatiques qui sont bien plus importantes que l'excitation dans le comportement du gaz-plasma.

5.c Gaz de Van der Waals.

L'allure additive de l'énergie permet de séparer les différentes contributions et par rapport au gaz parfait, la gestion des termes de rotation et de vibration est inchangée. Par contre dans l'espace des phases à $6N$ dimensions appliqué à un gaz à N atomes, par rapport au calcul au calcul du gaz parfait, on remplace, dans la fonction de partition :

$$\begin{aligned} \int \cdots \int \exp \left(- \sum_i \frac{p_i^2}{2m k T} \right) \prod_i (dx_i dy_i dz_i dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi}) &= \cdots \\ \cdots &= \prod_i \iiint_{\mathcal{V}} dx_i dy_i dz_i \prod_i \iiint \exp \left(- \frac{p_i^2}{2m k T} \right) dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi} \end{aligned}$$

par :

$$\begin{aligned} \int \cdots \int \exp \left(- \sum_i \frac{p_i^2}{2m k T} - \sum_j \sum_{k>j} \frac{U(r_{jk})}{k T} \right) \prod_i (dx_i dy_i dz_i dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi}) &= \cdots \\ \cdots &= \int \cdots \int \exp \left(- \sum_j \sum_{k>j} \frac{U(r_{jk})}{k T} \right) \prod_i (dx_i dy_i dz_i) \prod_i \iiint \exp \left(- \frac{p_i^2}{2m k T} \right) dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi} \end{aligned}$$

donc on remplace V^N par $\int \cdots \int \exp \left(- \sum_j \sum_{k>j} \frac{U(r_{jk})}{k T} \right) \prod_i (dx_i dy_i dz_i)$, intégrale que l'on sait pas maîtriser rigoureusement mais puisque les énergies d'interaction de VAN DER WAALS sont très faibles, on va comme on l'a déjà fait, remplacer l'exponentielle par son développement limité à l'ordre un. On est donc ramené à remplacer V^N par

$$\begin{aligned}
& \int \dots \int \left(1 - \sum_j \sum_{k>j} \frac{U(r_{jk})}{kT} \right) \prod_i (dx_i dy_i dz_i) = \dots \\
& \dots = \int \dots \int \prod_i (dx_i dy_i dz_i) - \sum_j \sum_{k>j} \frac{1}{kT} \int \dots \int U(r_{jk}) \prod_i (dx_i dy_i dz_i) = \dots \\
& \prod_i \iiint_{\mathcal{V}} dx_i dy_i dz_i - \sum_j \sum_{k>j} \frac{1}{kT} \prod_{i \neq j \& i \neq k} \iiint_{\mathcal{V}} dx_i dy_i dz_i \iiint \iiint U(r_{jk}) dx_j dy_j dz_j dx_k dy_k dz_k \\
& \dots = V^N - \sum_j \sum_{k>j} \frac{1}{kT} V^{(N-2)} \iiint \iiint U(r_{jk}) dx_j dy_j dz_j dx_k dy_k dz_k = \dots \\
& \dots = V^N - \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{kT} V^{(N-2)} \iiint \iiint U(r_{12}) dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 = \dots \\
& \dots \approx V^N - \frac{N^2 V^{(N-2)}}{2kT} \iiint \iiint U(r_{12}) dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2
\end{aligned}$$

Tout le monde suit ?

Dans la dernière intégrale, faisons le changement de variable vectoriel $\vec{r}_2 = \vec{r}_1 + \vec{r}$: on remplace donc V^N par

$$\begin{aligned}
V^N - \frac{N^2 V^{(N-2)}}{2kT} \iiint \iiint U(r) dx_1 dy_1 dz_1 dx dy dz &= \dots \\
\dots = V^N - \frac{N^2 V^{(N-2)}}{2kT} \iiint dx_1 dy_1 dz_1 \iiint U(r) dx dy dz &= \dots \\
\dots = V^N - \frac{N^2 V^{(N-1)}}{2kT} \iiint U(r) r \sin \theta dr d\theta d\varphi &= \dots \\
\dots = V^N - \frac{N^2 V^{(N-1)}}{2kT} \int_{r_{\min.}}^{\infty} U(r) 4\pi r^2 dr &
\end{aligned}$$

On s'accroche, c'est presque fini.

La dernière intégrale a été calculée, à un facteur 6 près, dans le paragraphe traitant du viriel de CLAUSIUS appliqué au gaz de VAN DER WAALS d'où, en reprenant le résultat (négatif) et en réintroduisant le coefficient α qui y est défini (après rectification d'un facteur deux selon la première remarque en fin de paragraphe sur le viriel de CLAUSIUS appliqué au gaz de VAN DER WAALS), on remplace V^N par

$$V^N + \frac{N^2 V^{(N-1)}}{2kT} \frac{4\pi}{3} \frac{K}{r_{\min.}^3} = V^N + \frac{N^2 V^{(N-1)}}{2kT} \frac{2\alpha K}{\mathcal{N}_A^2} = V^N \left(1 + \frac{\alpha K n^2}{kT V} \right)$$

où n est le nombre de moles (quantité de matière).

La fonction de partition Z contient donc le facteur $V^N \left(1 + \frac{\alpha K n^2}{k T V}\right)$ donc $F = -k T \ln Z$ contient, de façon additive $-k T \left[N \ln V + \ln \left(1 + \frac{\alpha K n^2}{k T V}\right)\right]$, les autres termes (rotation et vibration) ne faisant pas intervenir V . On en déduit l'expression de la pression :

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = k T \left[\frac{N}{V} - \frac{\frac{\alpha K n^2}{k T V^2}}{1 + \frac{\alpha K n^2}{k T V}} \right] \approx k T \left[\frac{N}{V} - \frac{\alpha K n^2}{k T V^2} \right] = \dots$$

$$\dots = \frac{N k T}{V} - \frac{\alpha K n^2}{V^2} = \frac{n R T}{V} - \frac{\alpha K n^2}{V^2} = \frac{R T}{V_m} - \frac{\alpha K}{V_m^2}$$

d'où

$$\left(p + \frac{\alpha K}{V_m^2}\right) V_m = R T$$

On retrouve, avant correction du volume disponible, le même résultat que par la méthode du viriel... à condition d'avoir décelé l'erreur concernant le lien entre énergie et force d'interaction mis en évidence plus haut.

6 Etude classique d'un gaz de Van der Waals.

On part de l'équation d'état molaire $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) (V_m - b) = R T$ et on invite le lecteur à mener en parallèle l'étude pour un gaz de BERTHELOT d'équation d'état molaire $\left(p + \frac{a}{T V_m^2}\right) (V_m - b) = R T$ (les calculs numériques sont un peu plus lourds mais tout à fait surmontables).

6.a Point critique et équation réduite.

Si l'on trace le réseau des isothermes en diagramme p-V, c'est-à-dire le graphe de p en fonction de V_m pour une température constante et ce pour différentes valeurs de la température, on constate qu'il existe une température charnière, appelée *température critique* et notée T_c en dessus de laquelle p est fonction monotone décroissante de V_m et en dessous de laquelle p décroît, passe par un minimum, croît, passe par un maximum puis décroît définitivement. Lorsque la température croît vers la température critique, le minimum et le maximum finissent par se rejoindre pour former un point d'inflexion à tangente horizontale appelé *point critique* de coordonnées p_c (pression critique) et V_{mc} (volume molaire critique). Il est assez malcommode et un peu longuet de le monter par le calcul formel ; nous ferons confiance aux logiciels de tracé de courbes.

La figure 4 p. 41 montre ce que l'on obtient. On remarque l'existence de pressions négatives ce qui est tout à fait possible, même si ça reste exceptionnel, quand les forces de VAN DER WAALS attractives sont prépondérantes. Sous la température critique, au delà

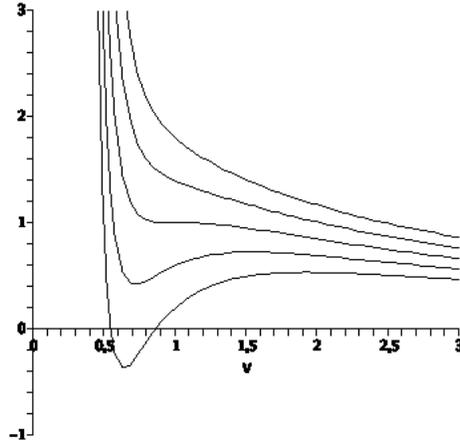


FIGURE 4 – Isothermes d'un gaz de Van der Waals.

du maximum, la décroissance de la pression est lente et peu lisible. Par la suite, on trichera un peu avec la réalité pour avoir des figures plus aptes à illustrer les raisonnements.

Une fois que l'on a donné du sens au point critique (voir plus loin) ses coordonnées sont importantes ; nous allons donc les déterminer.

Réécrivons l'équation d'état sous la forme :

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

Le point critique est sur l'isotherme $T = T_c$ d'où l'équation 1 :

$$p_c = \frac{RT_c}{(V_{mc} - b)} - \frac{a}{V_{mc}^2}$$

La tangente est horizontale d'où $\left. \frac{\partial p}{\partial V_m} \right|_T = 0$ soit, en développant les calculs et en faisant passer un terme dans l'autre membre, l'équation 2 :

$$\frac{RT_c}{(V_{mc} - b)^2} = \frac{2a}{V_{mc}^3}$$

C'est un point d'inflexion d'où $\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} = 0$ soit, en développant les calculs et en faisant passer un terme dans l'autre membre, l'équation 3 :

$$\frac{2RT_c}{(V_{mc} - b)^3} = \frac{6a}{V_{mc}^4}$$

Le rapport membre à membre des équations 2 et 3 donne :

$$\frac{(V_{mc} - b)}{2} = \frac{V_{mc}}{3}$$

d'où l'on tire aisément $V_{mc} = 3b$.

On reporte ce résultat indifféremment dans l'équation 2 ou 3 et l'on en déduit aisément $T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb}$

Enfin, on reporte ces deux résultats dans l'équation 1, d'où :

$$p_c = \frac{\frac{8}{27} \frac{a}{b}}{2b} - \frac{a}{9b^2} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}$$

L'équation d'état détermine donc totalement le point critique.

Mais il serait dommage de s'arrêter là, on passerait à côté d'une propriété intéressante. Réécrivons l'équation d'état en coordonnées réduites construites à partir des coordonnées du point critique. Posons donc $\tilde{p} = p/p_c$, $\tilde{V}_m = V_m/V_{mc}$ et $\tilde{T} = T/T_c$, soit, en retournant le point de vue, $p = \tilde{p} p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \tilde{p}$, $V_m = \tilde{V}_m V_{mc} = 3b \tilde{V}_m$ et $T = \tilde{T} T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb} \tilde{T}$ que l'on reporte dans $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) (V_m - b) = RT$. On arrive à :

$$\left(\frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \tilde{p} + \frac{a}{(3b \tilde{V}_m)^2}\right) (3b \tilde{V}_m - b) = R \frac{8}{27} \frac{a}{Rb} \tilde{T}$$

$$\frac{a}{27b^2} \left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{V}_m^2}\right) \left(\tilde{V}_m - \frac{1}{3}\right) 3b = \frac{8}{27} \frac{a}{b} \tilde{T}$$

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{V}_m^2}\right) \left(\tilde{V}_m - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \tilde{T}$$

qui a la forme de l'équation de VAN DER WAALS où les constantes littérales a , b et R , dont les expressions sont à trouver par la théorie et les valeurs par l'expérience, sont remplacées par des constantes numériques adimensionnées et absolues, respectivement 3 , $\frac{1}{3}$ et $\frac{8}{3}$. Ne passons pas à côté de la conclusion, qui est de taille : si plusieurs gaz ressortissent²⁶ de l'équation de VAN DER WAALS, alors ils ont la même équation réduite. Après détermination expérimentale du point critique de chacun d'eux, les tracés de leur réseaux d'isothermes, en coordonnées réduites, doivent se superposer exactement.

Ne laissons pas s'installer un suspense insoutenable ; effectivement, toute une série de gaz sont dans ce cas, mais une série autre suit l'équation de BERTHELOT et certains gaz sont inclassables.

²⁶ Il y a deux verbes « ressortir », l'un veut dire « sortir à nouveau » et se conjugue comme « sortir », l'autre veut dire « être du ressort de » et se conjugue comme « finir ».

Attention cette propriété n'est possible que parce que l'équation de départ n'a que trois constantes ; pour un modèle à quatre²⁷ constantes, ce n'est plus possible ; il n'y a plus d'universalité.

6.b Ce que nous apprend l'enthalpie libre.

Plaçons nous, par la pensée, à une température T inférieure à la température critique ; l'isotherme en diagramme p-V présente un minimum de coordonnées (V_m, p_m) et un maximum de coordonnées (V_M, p_M) . Plaçons-nous de plus à une pression p intermédiaire entre p_m et p_M ; il y a alors trois volumes V_1, V_2 et V_3 possibles à cette température et cette pression comme le montre la figure 5 p. 43.

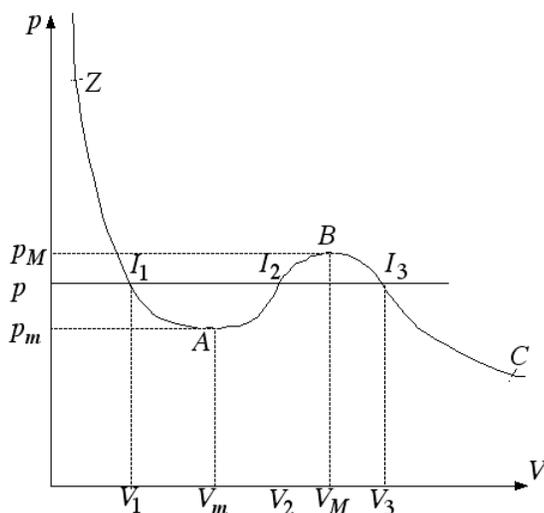


FIGURE 5 – Pression en fonction du volume.

• Etats instables.

Imaginons, à température et pression imposées, le gaz dans l'état de volume molaire V_2 et coupons-le par la pensée²⁸ en deux par une paroi immatérielle horizontale (c'est un exemple). Imaginons que le passage d'un papillon abaisse une partie de cette paroi : le volume molaire de la partie inférieure diminue, celui de la partie supérieure augmente ; or, au niveau de V_2 , $\left. \frac{\partial p}{\partial V_m} \right|_T$ est positif donc la pression dans la partie supérieure augmente, celle de la partie inférieure diminue et la différence des pressions provoque l'effondrement de la paroi. On ne retrouvera l'équilibre que lorsque la partie supérieure aura atteint le

27. C'est le cas si les forces de Debye et London ne sont pas négligeables devant celles de Keesom, cf supra.

28. L'expérience de pensée est aussi féconde en physique que l'expérience pour de vrai.

volume molaire V_3 et la partie inférieure le volume molaire V_1 et l'on aboutit à un système diphasé, tiens, tiens. La solution V_2 est donc mécaniquement instable, ainsi, du reste que tous les points de l'arc AB de l'isotherme qui n'est donc pas observable.

• **Etats stables et métastables.**

Pour les états de volume molaires V_1 et V_3 , l'enthalpie libre, en tant que potentiel thermodynamique, permet de savoir lequel est stable : c'est celui qui a la plus petite. Nous allons donc tracer, à T fixé, la courbe donnant G_m en fonction de p en nous souvenant (voir chapitre sur les potentiels thermodynamiques) que $dG_m = V_m dp - S_m dT$ donc que $\left. \frac{\partial G_m}{\partial p} \right|_T = V_m(p, T)$ Nous allons donc intégrer, à T fixé, la fonction donnant V_m en fonction de p ; or, la figure 5 donne, à cette température p en fonction de V_m et il suffit donc d'en faire une symétrie par rapport à la bissectrice des axes. Laissons faire l'informatique, même si les légendes deviennent illisibles²⁹; on obtient ainsi la figure 6 p. 44.

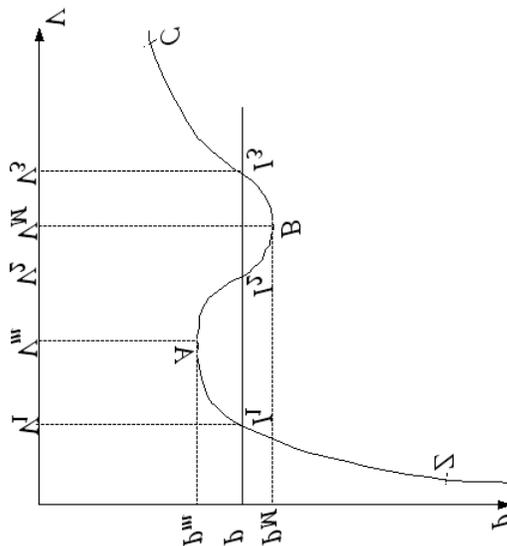


FIGURE 6 – Volume en fonction de la pression.

On ne peut pas considérer ce graphe comme celui d'une fonction car, pour certaines valeurs de p , on a trois valeurs de $V_m(p)$ ce qui n'est pas raisonnable pour une fonction. On va donc considérer qu'il s'agit de trois fonctions, que l'on intégrera séparément, l'une définie de 0 à p_M (arc CB), un autre de p_m à p_M (arc AB) et la dernière de p_m à l'infini (arc AZ) et l'on raccordera les primitives par continuité, et aussi par continuité des dérivées (les arcs se raccordent avec des valeurs communes de V_m qui n'est autre que la dérivée de G_m) ce qui se traduit pour le graphe par une tangente commune.

²⁹. ce qui pose problème, la légende, ce sont les *legenda* (neutre pluriel de l'adjectif verbal, de sens impératif) du latin, c'est-à-dire ce qui doit être lu.

- de 0 à p_M (arc CB), on a une dérivée (V_m) élevée et décroissante donc une fonction (G_m) rapidement croissante et de concavité vers le bas.
- de p_m à p_M (arc AB), on a une dérivée (V_m) moyenne et croissante donc une fonction (G_m) moyennement croissante et de concavité vers le haut.
- de p_m à l'infini (arc AZ), on a une dérivée (V_m) faible et décroissante donc une fonction (G_m) lentement croissante et de concavité vers le bas.

Toutes ces constatations conduisent à la figure 7 p. 45. Pour toutes les pressions pour lesquelles il y a trois valeurs de V_m donc trois valeurs de G_m , c'est l'état qui a la plus petite valeur de G_m qui est l'état d'équilibre thermodynamique. A T donné et pour p balayant toutes les valeurs possibles, les états d'équilibre se trouvent d'une part sur l'arc CI et d'autre part sur l'arc IZ , le point I étant l'intersection des arcs CB et AZ et ayant pour abscisse, donc pour pression, une valeur bien précise à T donnée que nous noterons $p_e(T)$

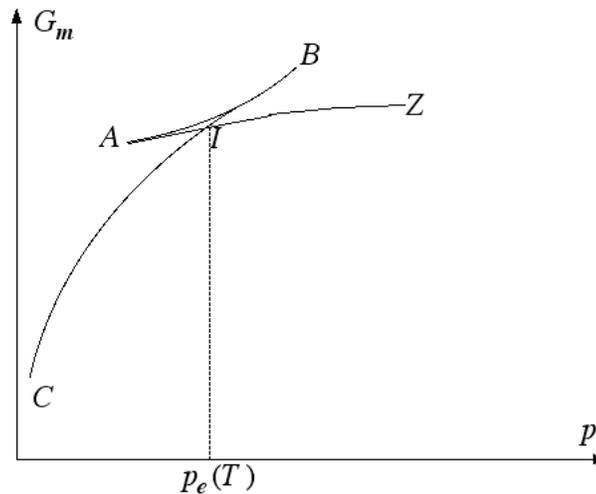


FIGURE 7 – Enthalpie libre molaire en fonction de la pression.

Reportons ces résultats en diagramme p - V , on retrouve la figure 5 p. 43, à ceci près que la pression p (correspondant aux points I_1 , I_2 et I_3) est mentalement remplacée par $p_e(T)$. Le point I de la figure 7, considéré comme appartenant à la branche CB est donc le point I_3 de la figure 5 ; et considéré comme appartenant à la branche AZ sur la figure 7, c'est le point I_1 de la figure 5. Sur cette dernière figure, les états d'équilibre, à T donné, pour p balayant toutes les valeurs possibles et ceux qui ne le sont pas, se classent ainsi :

- pour $p > p_e(T)$ l'arc ZI_1 correspond à des états d'équilibre mécanique et thermodynamique, on parle d'état *stable*
- pour $p < p_e(T)$ l'arc I_3C correspond à des états d'équilibre mécanique et thermodynamique (état *stable*)
- l'arc AB n'est pas un état d'équilibre ni mécanique (cf supra) ni thermodynamique, on parle d'état *instable*
- les arcs I_1A et BI_3 sont des états d'équilibre mécanique mais pas thermodynamique,

- on parle d'états *métastables* ; on peut les observer mais de façon transitoire car ils sont très sensibles aux perturbations qui les font évoluer vers un des états stables
- et ce n'est pas tout ! En effet, le segment de droite I_1I_3 représente un état diphasé, chaque phase ayant la pression $p_e(T)$ et la température T ; si $x \in [0, 1]$ représente la fraction molaire de la phase dans l'état I_3 , le volume molaire de l'état diphasé est donc $xV_3 + (1-x)V_1 \in [V_1, V_3]$ donc bien sur le segment d'extrémités I_1 et I_3 . Quant à son enthalpie libre molaire c'est $xG_3 + (1-x)G_1$, égale, pour tout x , car $G_1 = G_3$ par construction de ce point particulier. L'énergie de tous les points du segment est donc celle d'un état d'équilibre, donc minimale pour ce couple température-pression, ce sont donc tous des états d'équilibre.

Sur la figure 5, l'ensemble des états d'équilibre, à T fixé, doit donc remplacer l'isotherme déduite de l'équation de VAN DER WAALS ; il se constitue de

- pour $p > p_e(T)$ l'arc ZI_1 correspond à des états monophasés.
- pour $p = p_e(T)$ le segment I_1I_3 correspond à des états diphasés.
- pour $p < p_e(T)$ l'arc I_3C correspond à des états monophasés.

Dans l'équilibre diphasé, la phase la plus condensée (type I_1) donc la plus dense tombe au fond, l'autre passe au dessus ; on appelle la première liquide donc l'arc ZI_1 aussi et la seconde gaz, donc l'arc I_3C aussi.

Le mystère du point critique est enfin résolu. Un liquide est un gaz, puisqu'il est géré par l'équation d'un gaz. Au dessus de la température critique, il se trouve que le gaz ne peut exister que sous une seule forme et en dessous, sous deux formes stables et ce n'est que lorsqu'elles cohabitent à $p_e(T)$ qu'on peut parler de liquide et de gaz pour que l'on sache de laquelle on parle.

Remarque : Imaginons qu'une mole de gaz subisse un transformation cyclique isotherme $I_1ABI_3I_1$ en suivant à l'aller de I_1 à I_3 les arcs des états métastables et instables et au retour les états diphasés. On aura pour ce cycle isotherme :

$$0 = G_m(I_1) - G_m(I_1) = \Delta G_m = \oint dG_m = \oint \left. \frac{\partial G_m}{\partial p} \right|_T dp = \oint V_m dp$$

Formellement puisque V_m est l'abscisse et p l'ordonnée, on a $\oint x dy = 0$, or on sait que ce genre d'intégrale est égale à l'aire encerclée par la courbe avec une convention algébrique selon le sens où l'on tourne en suivant le contour. Ici, la courbe est en forme de 8 avec une partie du contour suivie dans le sens horaire et l'autre dans le sens anti-horaire, donc avec deux conventions de signe opposées. Il en résulte que les aires non algébriques des deux surfaces, l'une de contour $I_1I_2AI_1$ et l'autre de contour $I_2I_3BI_2$ sont égales, ce qui fournit une méthode graphique visuelle pour placer approximativement le niveau de $p_e(T)$. Sur la figure 5 p.43 les deux aires sont déséquilibrées et il faut descendre un peu le niveau de la droite $I_1I_2I_3$ pour que p soit égal à $p_e(T)$.

7 Brèves indications sur le mélange parfait de gaz parfaits.

7.a Le modèle.

On considère un mélange de deux (ou plus, ça ne change rien à la démonstration, deux c'est plus facile à écrire) gaz monoatomiques, formés de molécules ponctuelles, contenant N_1 atomes d'un premier gaz dont l'atome a une masse m_1 et N_2 atomes d'un autre gaz dont l'atome a une masse m_2 . On se place dans le cadre d'une absence d'interaction entre atomes (comme pour le gaz parfait).

C'est ici la thermodynamique statistique qui donne avec une extrême efficacité tous les résultats intéressants. En effet, l'énergie totale se résume à la somme des énergies de translation et la fonction de partition se factorise en $Z = z_1^{N_1} z_2^{N_2}$ où (cf supra) :

$$z_1 = \frac{V}{h^3} (2\pi m_1 k T)^{\frac{3}{2}} \quad \text{et} \quad z_2 = \frac{V}{h^3} (2\pi m_2 k T)^{\frac{3}{2}}$$

ces deux derniers résultats étant cités pour mémoire mais absolument (ou presque) inutile pour la suite.

Formellement en déroulant le protocole des calculs du modèle canonique, on a :

$$F = -kT \ln Z = -N_1 kT \ln z_1 - N_2 kT \ln z_2 = F_1 + F_2$$

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = - \left. \frac{\partial F_1}{\partial V} \right|_T - \left. \frac{\partial F_2}{\partial V} \right|_T = p_1 + p_2$$

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = - \left. \frac{\partial F_1}{\partial T} \right|_V - \left. \frac{\partial F_2}{\partial T} \right|_V = S_1 + S_2$$

$$U = F + T S = (F_1 + F_2) + T (S_1 + S_2) = (F_1 + T S_1) + (F_2 + T S_2) = U_1 + U_2$$

$$K_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial U_1}{\partial T} \right|_V + \left. \frac{\partial U_2}{\partial T} \right|_V = K_{v1} + K_{v2} \text{ (capacité thermique et non capacité molaire)}$$

C'est-à-dire que chacune des fonctions d'état est somme de deux termes, chacun étant la valeur qu'elle prendrait si l'un ou l'autre de deux gaz occupait seul, à la température T , le même volume V (car z_1 et z_2 ont des expressions qui, outre des constantes, ne font apparaître que comme paramètres d'état que T et V et c'est seulement à cela que sert le rappel ces expressions).

Bien évidemment, les mélanges réels de gaz réels s'écartent plus ou moins, selon les cas, de cet idéal et leur étude relève plus de l'expérience que de la théorie.

Remarque : p_1 et p_2 sont connues sous le nom de *pressions partielles* des gaz 1 et 2.

7.b Entropie de mélange.

Si les gaz 1 et 2 sont parfaits $p_1 V = N_1 R T$ et $p_2 V = N_2 R T$ ne dépendent que de T et il en est de même pour U_1 et U_2 selon le modèle du gaz parfait ; au vu de ce qui précède, il en est donc de même pour $p V = (N_1 + N_2) R T$ et U , donc un mélange parfait de gaz parfaits est parfait.

Pour l'entropie, considérée comme fonction de la température et du volume, on a, d'après ce qui précède :

$$S(T, V) = S_1(T, V) + S_2(T, V)$$

et circulez, il n'y a rien à voir. Mais en général c'est ce que l'on vous dit justement lorsqu'il y a quelque chose à cacher. Ici, c'est plutôt quelque chose à creuser.

- au second membre, $S_1(T, V)$ fait référence au gaz 1 occupant seul, à la température T , le volume V sous la pression $p_1 = \frac{N_1 R T}{V}$
- au second membre, $S_2(T, V)$ fait référence au gaz 2 occupant seul, à la température T , le volume V sous la pression $p_2 = \frac{N_2 R T}{V}$
- le premier membre $S(T, V)$ fait référence au mélange occupant, à la température T , le volume V sous la pression $p = \frac{(N_1 + N_2) R T}{V} = p_1 + p_2$

Si l'on considère désormais l'entropie comme fonction de de la température et de la pression, la relation précédente devient donc :

$$S(T, p_1 + p_2) = S_1(T, p_1) + S_2(T, p_2)$$

On aurait pu imaginer —bêtement— que le second membre serait :

$$S_0 = S_1(T, p_1 + p_2) + S_2(T, p_1 + p_2)$$

Allons au delà du soulagement d'avoir évité cette erreur en donnant un sens³⁰ à S_0 .

- le premier terme $S_1(T, p_1 + p_2)$ fait référence au gaz 1 occupant seul, à la température T et sous la pression $p = p_1 + p_2$ le volume $V_1 = \frac{N_1 R T}{p} = \frac{N_1 R T}{(N_1 + N_2) R T} = \frac{N_1}{N_1 + N_2} V$
- le second terme $S_2(T, p_1 + p_2)$ fait référence au gaz 2 occupant seul, à la température T et sous la pression $p = p_1 + p_2$ le volume $V_2 = \frac{N_2 R T}{p} = \frac{N_2 R T}{(N_1 + N_2) R T} = \frac{N_2}{N_1 + N_2} V$

Après avoir remarqué que $V = V_1 + V_2$, on peut considérer que les deux gaz, séparés par une paroi amovible, se partagent V , l'un occupant seul V_1 et l'autre V_2 . Le passage de S_0 à $S(T, p_1 + p_2)$ correspond à ce qui se passe lorsque l'on escamote la paroi que le gaz 1 diffuse à travers le gaz 2 et vice-versa jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Cette transformation n'est autre que le mélange³¹ des gaz dont la variation d'entropie est $\Delta S = S(T, p_1 + p_2) - S_0$, appelée *entropie de mélange*.

30. Je n'en démords pas ; il faut donner du sens à tout ce que l'on fait.

31. En français, mélange désigne à la fois l'action de mélanger et le résultat de cette action ; il s'agit ici du premier sens.

En utilisant l'expression classique de l'entropie du gaz parfait $S = \int \frac{K_p}{T} dT - n R \ln(p)$, on en déduit ici, à T fixé, l'expression suivante :

$$\begin{aligned} \Delta S &= [S_1(T, p_1) + S_2(T, p_2)] - [S_1(T, p_1 + p_2) + S_2(T, p_1 + p_2)] = \dots \\ &\dots = \int \frac{K_{p1}}{T} dT - N_1 R \ln(p_1) + \int \frac{K_{p2}}{T} dT - N_2 R \ln(p_2) \dots \\ &\dots - \int \frac{K_{p1}}{T} dT + N_1 R \ln(p_1 + p_2) - \int \frac{K_{p2}}{T} dT + N_2 R \ln(p_1 p_2) = \dots \\ &\dots = N_1 R \ln(p_1 + p_2) - N_1 R \ln(p_1) + N_2 R \ln(p_1 + p_2) - N_2 R \ln(p_2) = \dots \\ &\dots = N_1 R \ln \frac{p_1 + p_2}{p_1} + N_2 R \ln \frac{p_1 + p_2}{p_2} = N_1 R \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 R \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} \end{aligned}$$

Le mélange³² est irréversible, on doit vérifier que ΔS est positif, ce qui ici crève les yeux.

8 Annexe mathématique.

8.a Energie de rotation à haute température.

A ne lire que si vous êtes un mathématicien refoulé, sinon croyez sur parole.

• Le problème.

On veut calculer quand T tend vers l'infini un équivalent de :

$$Z(x) = \sum_n (2n + 1) \exp\left(-\frac{n(n+1)\hbar^2}{2JkT}\right)$$

soit en posant $x = \exp\left(-\frac{\hbar^2}{2JkT}\right)$, compris entre 0 et 1 pour T compris entre 0 et l'infini, un équivalent quand x tend vers 1 par valeurs inférieures de :

$$Z(x) = \sum_n (2n + 1) x^{n(n+1)}$$

En posant $f(t) = (2t + 1) x^{t(t+1)}$, on va classiquement comparer, pour une valeur de x donné, $Z(x) = \sum_{n \in \mathbb{N}} f(n)$ à l'intégrale $I(x) = \int_0^\infty f(t) dt$

32. Pour éviter la confusion évoquée dans la note précédente, on pourrait appeler *mixon* l'action de mélanger ; malheureusement ce mot existe en pharmacie et a pris, lui aussi, le deuxième sens par dérivation et tout aussi malheureusement il ressemble trop à *miction* qui a... un tout autre sens. Je propose *mixage* et *mixture* dont les suffixes évoque respectivement une action et un produit, mais pour l'instant, je suis assez isolé.

• **Rappel.**

Rappelons la démarche : si f est décroissante de n à $n + 1$, alors pour t compris entre n et $n + 1$, on a $f(n) \geq f(t) \geq f(n + 1)$ et par intégration :

$$f(n) = \int_n^{n+1} f(n) dt \geq \int_n^{n+1} f(t) dt \geq \int_n^{n+1} f(n + 1) dt = f(n + 1)$$

d'où par sommation entre deux entiers l et $m - 1$ et si la fonction est croissante de l à m :

$$\sum_{n=l}^{m-1} f(n) \geq \int_l^m f(t) dt \geq \sum_{n=l+1}^m f(n)$$

et en particulier pour $l = 0$ et m tendant vers l'infini, et si la fonction est décroissante de 0 à l'infini et sous réserve que la série $Z(x)$ soit bien convergente :

$$Z(x) = \sum_0^{\infty} f(n) \geq \int_0^{\infty} f(t) dx \geq \sum_1^{\infty} f(n) = Z(x) - f(0)$$

Enfin, si la fonction est croissante, les égalités sont dans l'autre sens mais cette fois, on ne peut pas faire tendre m vers l'infini car la série diverge.

• **Allons-y !**

Dans notre cas, la fonction

$$f(t) = (2t + 1)x^{t(t+1)} = (2t + 1) \exp(t(t + 1) \ln x) = (2t + 1) \exp((t^2 + t) \ln x)$$

de dérivée

$$\begin{aligned} f'(t) &= 2 \exp(t(t + 1) \ln x) + (2t + 1)(2t + 1) \ln x \exp(t(t + 1) \ln x) = \dots \\ &\dots = [2 + (2t + 1)^2 \ln x] \exp(t(t + 1) \ln x) = [2 + (2t + 1)^2 \ln x] x^{n(n+1)} \end{aligned}$$

est croissante jusque $t = \alpha(x)$ et décroissante ensuite, avec $\alpha(x)$ défini par :

$$\alpha(x) = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{2}{-\ln x}} - 1 \right)$$

où l'on a remarqué que, puisque x est compris entre 0 et 1 , alors $\ln x$ est négatif. Nous noterons $N(x)$ la partie entière de $\alpha(x)$.

En vertu des rappels, on peut affirmer que pour n inférieur ou égal à $N(x) - 1$, la fonction est croissante de n à $n + 1$ et l'on a

$$f(n) \leq \int_n^{n+1} f(t) dt \leq f(n + 1)$$

car la fonction est croissante. Par sommation de 0 à $N(x) - 1$, on arrive à ce premier résultat partiel :

$$\sum_0^{N(x)-1} f(n) \leq \int_0^{N(x)} f(t) dt \leq \sum_1^{N(x)} f(n)$$

De même pour n supérieur ou égal à $N(x) + 1$, la fonction est décroissante de n à $n + 1$ et l'on a

$$f(n + 1) \leq \int_n^{n+1} f(t) dt \leq f(n)$$

car la fonction est décroissante. Par sommation de $N(x) + 1$ à l'infini, on arrive à ce premier résultat partiel :

$$\sum_{N(x)+2}^{\infty} f(n) \leq \int_{N(x)+1}^{\infty} f(t) dt \leq \sum_{N(x)+1}^{\infty} f(n)$$

En sommant les deux résultats partiels, on arrive à un encadrement global dont on modifie la formulation pour y faire apparaître $Z(x) = \sum_0^{\infty} f(n)$ et $I(x) = \int_0^{\infty} f(t) dt$. Pour améliorer la lisibilité, nous noterons désormais N pour $N(x)$.

$$\sum_0^{N-1} f(n) + \sum_{N+2}^{\infty} f(n) \leq \int_0^N f(t) dt + \int_{N+1}^{\infty} f(t) dt \leq \sum_1^N f(n) + \sum_{N+1}^{\infty} f(n)$$

$$Z(x) - f(N) - f(N + 1) \leq I(x) - \int_N^{N+1} f(t) dt \leq Z(x)$$

En tirant une majoration de $Z(x)$ de l'inégalité de gauche et une minoration de celle de droite, on arrive, en regroupant, à :

$$I(x) - \int_N^{N+1} f(t) dt \leq Z(x) \leq I(x) - \int_N^{N+1} f(t) dt + f(N) + f(N + 1)$$

On a fait apparaître outre $Z(x)$ et $I(x)$ trois termes qu'on espère rendre négligeable, en valeur relative, quand x tend vers 1 : $T_1(x) = \int_N^{N+1} f(t) dt$, $T_2(x) = f(N)$ et enfin $T_3(x) = f(N + 1)$

• **L'objectif.**

Puisque l'on peut écrire :

$$1 - \frac{T_1(x)}{I(x)} \leq \frac{Z(x)}{I(x)} \leq 1 - \frac{T_1(x)}{I(x)} + \frac{T_2(x)}{I(x)} + \frac{T_3(x)}{I(x)}$$

Si l'on montre que T_1/I , T_2/I et T_3/I tendent vers 0, alors Z/I tend vers 1, donc $Z(x)$ est équivalent à $I(x)$.

Profitons de l'occasion pour calculer $I(x)$, ce qui se fait aisément car on reconnaît une intégration du type $\int g'(t) H'(g(t)) dt = H[g(t)]$; donc, sans oublier que $x = \exp\left(-\frac{\hbar^2}{2JkT}\right)$ est inférieur à 1 et son logarithme négatif :

$$\begin{aligned} I(x) &= \int_0^\infty f(t) dt = \int_0^\infty (2t+1) \exp((t^2+t) \ln x) dt = \dots \\ &\dots = \left[\frac{1}{\ln x} \exp((t^2+t) \ln x) \right]_0^\infty = \left[\frac{1}{\ln x} x^{t(t+1)} \right]_{t=0}^{t \rightarrow \infty} = -\frac{1}{\ln x} = \frac{2JkT}{\hbar^2} \end{aligned}$$

• **Passage à la limite.**

Quand x tend vers 1, alors $\ln x$ tend vers 0 et $\frac{1}{\ln x}$ vers l'infini, d'où :

$$\alpha(x) = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{2}{-\ln x}} - 1 \right) \sim \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{2}{-\ln x}} \right)$$

qui tend aussi vers l'infini. N est la partie entière de $\alpha(x)$ qui tend vers l'infini, on ne croit pas utile que détailler les raisons de l'affirmation suivante :

$$N \sim (N+1) \sim (N+2) \sim \alpha(x) \sim \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{2}{-\ln x}} \right)$$

Examinons le terme $T_1(x)$ en commençant par effectuer l'intégration, de la même façon que pour $I(x)$:

$$\begin{aligned} T_1(x) &= \int_N^{N+1} f(t) dt = \left[\frac{1}{\ln x} x^{t(t+1)} \right]_{t=N}^{t=N+1} = \dots \\ &\dots = \frac{1}{\ln x} \left[x^{(N+1)(N+2)} - x^{N(N+1)} \right] = \dots \\ &\dots = \frac{1}{\ln x} \left[x^{(N+1)(N+2)} - x^{(N+2-2)(N+1)} \right] = \dots \\ &\dots = \frac{1}{\ln x} x^{(N+1)(N+2)} \left[1 - x^{-2(N+1)} \right] = \dots \\ &\dots = \frac{1}{\ln x} \exp[(N+1)(N+2) \ln x] \left[1 - \exp[-2(N+1) \ln x] \right] \end{aligned}$$

Or on a vu que $(N+1) \sim (N+2) \sim \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{2}{-\ln x}} \right)$, d'où d'une part

$$(N+1)(N+2) \ln x \sim -\frac{1}{2} \quad \text{et} \quad \exp[(N+1)(N+2) \ln x] \sim \exp\left(-\frac{1}{2}\right)$$

et d'autre part, en évitant le piège du signe (on a $-\ln x = |\ln x| = \sqrt{|\ln x|^2} = \sqrt{(\ln x)^2}$ et non l'opposé)

$$-2(N+1) \ln x \sim \sqrt{-2 \ln x} \xrightarrow{x \rightarrow 1} 0$$

d'où

$$\exp[-2(N+1) \ln x] - 1 \sim -2(N+1) \ln x \sim \sqrt{-2 \ln x}$$

On en déduit enfin que :

$$T_1(x) \sim -\frac{1}{\ln x} \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \sqrt{-2 \ln x} = \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \sqrt{\frac{-2}{\ln x}}$$

et qu'avec $I(x) = -\frac{1}{\ln x}$:

$$\frac{T_1(x)}{I(x)} \sim \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \sqrt{-2 \ln x} \xrightarrow{x \rightarrow 1} 0$$

ce que nous espérons démontrer.

Passons au terme $T_2(x)$ et donc à $T_3(x)$ qui se gère de la même façon, ce dont nous nous dispenserons donc. Nous n'aurons en fait qu'à piocher dans les résultats intermédiaires de l'étude de $T_1(x)$; on a $T_2(x) = f(N) = (2N+1)x^{N(N+1)}$; d'une part, on a vu que

$$x^{(N+1)(N+2)} = \exp[(N+1)(N+2) \ln x] \sim \exp\left(-\frac{1}{2}\right)$$

et puisque $N \sim (N+1)$, on aura de même :

$$x^{N(N+1)} \sim \exp\left(-\frac{1}{2}\right)$$

et d'autre part

$$2N+1 \sim 2N \sim \sqrt{\frac{2}{-\ln x}}$$

d'où

$$T_2(x) \sim \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \sqrt{\frac{2}{-\ln x}}$$

$$\frac{T_2(x)}{I(x)} \sim \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \sqrt{-2 \ln x} \xrightarrow{x \rightarrow 1} 0$$

Il ne reste qu'à conclure ($Z(x)$ est donc bien, équivalent à $I(x)$ quand x tend vers 1 par valeurs inférieures) et à remercier Françoise pour son aide précieuse.