

Chapitre 1

Agitation thermique

D'où vient l'agitation thermique ? Par quelle fatalité les constituants de la matière s'agitent-ils ? La mécanique newtonienne constitue un excellent moyen d'étude et montre qu'au gré de leurs rencontres, les constituants de la matière convertissent leur énergie potentielle d'interaction en énergie cinétique et vice versa.

Il est remarquable que ces interactions excitent les différents degrés de liberté (translation, rotation, vibration) des constituants de façon parfaitement équitable en moyenne et ceci, quelque soit le type de structure. L'énergie cinétique moyenne stockée par degré de liberté se présente comme une grandeur universelle d'où l'on fait découler le concept fondamental de température.

Le théorème du viriel permet, à partir des caractéristiques microscopiques des constituants d'un domaine, de mettre en évidence un lien entre les grandeurs macroscopiques du domaine. C'est l'équation d'état, traduisant un équilibre entre les forces de pression qui tendent à comprimer le domaine, l'agitation thermique qui tend à le dilater et les interactions intérieures.

Dans ce contexte, le gaz parfait est étudié, les capacités thermiques calculées dans ce modèle révélant une très bonne corrélation avec l'expérience pour des températures suffisamment élevées. Un modèle classique de solide est proposé, permettant d'accéder au module d'Young, à la loi de Dulong et Petit et au coefficient de dilatation. L'astrophysique est un domaine où l'agitation thermique joue un rôle central, formation d'étoile, origine du vent solaire... autant de phénomènes impliquant des conversions extrêmes d'énergie d'agitation thermique.

I- Energies de nature microscopique

1- Points de vue local et global – Notion de domaine – Notations

On considère un système matériel Σ qu'on étudie dans un référentiel R . Les constituants microscopiques de Σ (atomes, molécules), repérés par des indices minuscules k , sont supposés identiques, on note m leur masse. Lorsque ces constituants

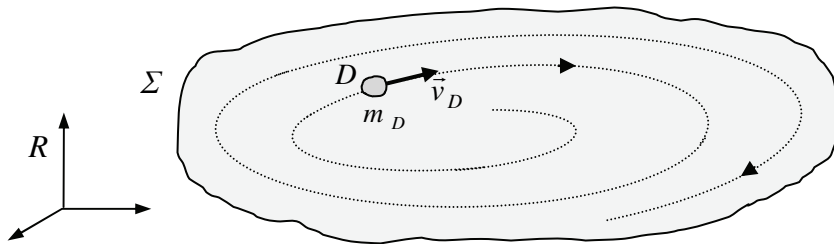
sont des molécules, ils possèdent une structure atomique interne dont il faut tenir compte.

On veut distinguer les énergies d'origine microscopique des énergies macroscopiques ainsi que les propriétés locales, valables au voisinage d'un point, des propriétés globales concernant Σ tout entier. Pour ce faire, on compartimente par la pensée le système Σ en **domaines** petits à l'échelle macroscopique et grands à l'échelle microscopique. La dimension d'un domaine sera petite devant la distance sur laquelle les grandeurs intensives (pression, densités, température...) varient de façon appréciable de sorte que ces grandeurs y seront considérées comme **uniformes**. Un domaine, repéré par un indice majuscule D , contient un très grand nombre N de constituants de sorte que la moyenne $\langle X \rangle$ sur D d'une grandeur X ne dépende pas de N :

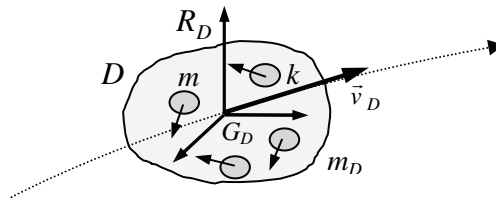
$$\langle X \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k \in D} X_k$$

On note $m_D = Nm$ la masse d'un domaine D , G_D son centre de masse, R_D son référentiel barycentrique d'origine G_D et $\vec{v}_D = \vec{v}_{G_D/R}$ la vitesse de G_D dans le référentiel d'étude R ou **vitesse macroscopique** de D .

Vue macroscopique « de loin » du système Σ



Vue microscopique « de près » d'un domaine D du système Σ :



2- Energies cinétiques macroscopique et d'agitation thermique

D'après le théorème de Koenig* appliqué à un domaine D , l'énergie cinétique totale E_C^D de D dans R fait apparaître deux contributions :

$$E_C^D = \frac{1}{2} m_D v_D^2 + E_{C/R_D}^D = E_{Cm}^D + E_{th}^D$$

- Le premier terme $E_{Cm}^D = m_D v_D^2 / 2$ est l'énergie cinétique de D dans lequel les constituants k sont fixes dans R_D , c'est l'énergie cinétique macroscopique de D .
- Le second terme $E_{th}^D = \sum_{k \in D} e_{Ck}$ est la somme des énergies cinétiques e_{Ck} des constituants $k \in D$ mesurées dans R_D , c'est l'énergie d'agitation thermique de D .

L'énergie cinétique d'un domaine est proportionnelle à sa masse, elle est **extensive**, D et D' étant deux domaines de Σ , on peut écrire dans un référentiel donné :

$$E_C^{D \cup D'} = E_C^D + E_C^{D'}$$

Ainsi, les énergies cinétiques macroscopique et d'agitation thermique de Σ s'écrivent :

$$E_{Cm} = \sum_{D \in \Sigma} E_{Cm}^D \quad \text{et} \quad E_{th} = \sum_{D \in \Sigma} E_{th}^D$$

* **Théorème de Koenig** : Les constituants d'un domaine D sont composés de particules i (atomes) positionnées en M_i , de masses m_i et de vitesses dans R_D $\vec{v}_i = \frac{d \overrightarrow{G_D M_i}}{dt}$. L'énergie cinétique totale de D s'écrit, dans le référentiel d'étude R :

$$E_C^D = \sum_{i \in D} \frac{1}{2} m_i (\vec{v}_D + \vec{v}_i)^2 = \frac{1}{2} \left(\left(\sum_{i \in D} m_i \right) v_D^2 + 2 \vec{v}_D \cdot \left(\sum_{i \in D} m_i \vec{v}_i \right) + \sum_{i \in D} m_i v_i^2 \right)$$

En dérivant la relation barycentrique $\sum_{i \in D} m_i \overrightarrow{G_D M_i} = \vec{0}$, on obtient $\sum_{i \in D} m_i \vec{v}_i = \vec{0}$, ce

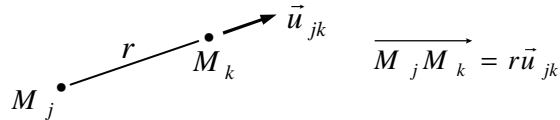
qui donne :

$$E_C^D = \frac{1}{2} m_D v_D^2 + \sum_{i \in D} \frac{1}{2} m_i v_i^2 = E_{Cm}^D + E_{C/R_D}^D$$

3- Interactions microscopiques – Propriétés générales

Dans le cadre de la mécanique classique de Newton, les interactions entre particules vérifient les propriétés suivantes :

- L'intensité des forces d'interaction ne dépend que des caractéristiques propres des particules (charge, masse) et des distances qui les séparent. Ces forces sont attractives ou répulsives, en se compensant plus ou moins, elles ont pour effet de stabiliser « simplement » la matière.



La force \vec{F}_{jk} exercée par une particule M_j sur une particule M_k s'écrit alors, en notant \vec{u}_{jk} le vecteur unitaire dirigé de M_j vers M_k : $\vec{F}_{jk} = F_{jk}(r)\vec{u}_{jk}$ (figure ci-dessus). La force \vec{F}_{kj} s'obtient par permutation des indices : $\vec{F}_{kj} = F_{kj}(r)\vec{u}_{kj} = -F_{kj}(r)\vec{u}_{jk}$. L'intensité étant inchangée si on permute les particules : $F_{kj}(r) = F_{jk}(r) > 0$ (cas répulsif) et $-F_{kj}(r) = -F_{jk}(r) > 0$ (cas attractif), on en déduit que les interactions sont **réciproques** :

$$\vec{F}_{kj} = -\vec{F}_{jk}$$

- Les interactions entre les particules de la matière sont de nature **conservative** :

Dans le monde microscopique, les phénomènes dissipatifs n'existent pas

On verra au chapitre 2 que cette propriété microscopique est à l'origine du premier principe. Le travail d'interaction δW_{jk} entre les deux particules M_j et M_k s'écrit, O étant une origine quelconque :

$$\delta W_{jk} = \vec{F}_{jk} \cdot d\overrightarrow{OM_k} + \vec{F}_{kj} \cdot d\overrightarrow{OM_j} = \vec{F}_{jk} \cdot d\overrightarrow{M_j M_k} = F_{jk}(r)dr = -dE_{jk}$$

Les forces d'interaction « dérivent » toujours d'une **énergie potentielle d'interaction** E_{jk} qui ne dépend que de r : $E_{jk} = E_{jk}(r)$. E_{jk} est donc indépendante du référentiel considéré, elle est définie comme une primitive, à une constante près qu'on fixe en convenant $E_{jk} \approx 0$ quand l'interaction est négligeable, c'est-à-dire lorsque les particules sont très éloignées.

- Le signe de E_{jk} indique le caractère attractif ou répulsif de l'interaction. Considérons deux particules M_j et M_k soumises par exemple à une interaction attractive : $F_{jk}(r) < 0$ et initialement très éloignées l'une de l'autre : $E_{jk} \cong 0$. Si elles se rapprochent l'une de l'autre : $dr < 0$, alors $dE_{jk} = -F_{jk}(r)dr < 0$, l'énergie potentielle d'interaction E_{jk} diminue, elle est donc négative.

$$E_{jk} < 0 : \text{attraction} \quad \text{et} \quad E_{jk} > 0 : \text{répulsion}$$

4- Energie potentielle interne d'un système – Energie interne

L'énergie potentielle interne E_{Pin} d'un système possède deux contributions :

- Un terme résultant des interactions entre constituants.
- Un terme résultant des liaisons internes aux constituants.

Tant que les constituants ne subissent pas de modifications de structure interne, provoquées par des réactions chimiques ou nucléaires, ils peuvent être considérés comme les « briques élémentaires » de la matière. On peut alors négliger leur énergie propre de liaison qui ne varie pas lors d'une évolution. L'énergie potentielle interne d'un système de N constituants est alors la somme des énergies potentielles d'interactions de tous les couples de constituants :

$$E_{Pin} = \sum_{(j,k)} E_{jk} = \sum_k \left(\sum_{j>k} E_{jk} \right)$$

Cette somme porte sur le nombre de couples distincts (j, k) de constituants du système. Pour ne pas compter deux fois le même couple, on impose la contrainte $j > k$. Ce nombre correspond au nombre de combinaisons de 2 constituants parmi les N :

$$C_N^2 = \frac{N(N-1)}{2} \cong \frac{N^2}{2} \quad \text{pour } N \gg 1$$

La sommation peut s'écrire en faisant apparaître la séquence :

$$E_{Pin} = E_{21} + (E_{31} + E_{32}) + (E_{41} + E_{42} + E_{43}) + \dots$$

Cette séquence ordonnée suggère une construction du système autour d'un constituant, ici le 1, par **accrétions** successives des autres constituants, on assemble d'abord 2 sur 1, puis 3 sur (1,2), puis 4 sur (1,2,3)...

L'énergie qui capitalise les énergies de nature microscopique contenues à l'intérieur du système est appelée interne U , c'est une **grandeur d'état indépendante du référentiel d'observation**.

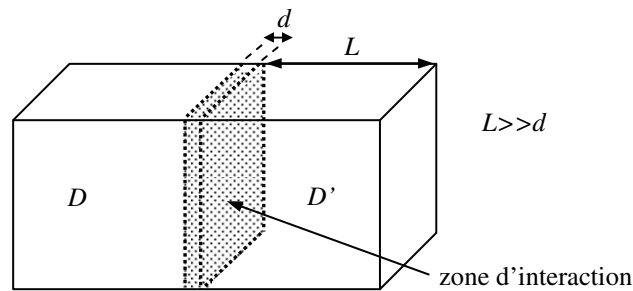
$$U = E_{th} + E_{pin}$$

5- Extensivité de l'énergie interne

E_{th} étant extensive, U est extensive si E_{pin} l'est. Or, l'énergie potentielle interne d'un système composé de deux domaines D et D' voisins n'est pas à priori extensive en raison de l'énergie potentielle $E_{pin}^{D \leftrightarrow D'}$ des interactions entre constituants de D et de D' :

$$E_{pin}^{D \cup D'} = E_{pin}^D + E_{pin}^{D'} + E_{pin}^{D \leftrightarrow D'}$$

L'énergie potentielle interne d'un système macroscopique Σ ne pourra pas à priori être obtenue en décomposant Σ en domaines, il faudra toujours sommer les énergies potentielles d'interaction microscopiques de tous les couples de constituants. Cependant, on pourra négliger le terme $E_{pin}^{D \leftrightarrow D'}$ à condition de choisir la dimension L des domaines très grande devant la portée des interactions. Pour montrer ce résultat, considérons deux domaines cubiques voisins D et D' de même côté L contenant chacun N constituants répartis uniformément (figure ci-dessous) :



Les constituants de D et D' qui interagissent entre eux sont situés dans une zone d'interaction dont l'épaisseur est de l'ordre de la portée d des interactions. Cette zone renferme $N \times d / L$ constituants, on y compte donc $(Nd / L)^2 / 2$ couples de constituants soit $(L / d)^2$ fois moins que dans D où il y en a $N^2 / 2$. Ainsi, en di-

mensionnant D de sorte que $L \gg d$, on peut négliger l'énergie d'interaction entre les domaines devant leurs contributions de volume.

En l'absence d'interactions gravitationnelles de très grandes portées, il sera toujours possible de décomposer la matière en domaines rendant l'énergie interne extensive.

II- Température

1- Les interactions : Moteur de l'agitation thermique

Dans un domaine D , on considère un constituant « ballotté » par les interactions qu'il subit. Dans R_D , on note e_C son énergie cinétique d'agitation thermique et e_P son énergie potentielle d'interaction avec les constituants environnants. Lors d'une durée arbitraire, les variations des énergies e_C et e_P vérifient :

$$\Delta e_C + \Delta e_P = W$$

W est le travail d'éventuelles forces extérieures de longue portée (forces de gravitation, électromagnétiques, d'inertie). Ces forces, qui possèdent des intensités très inférieures à celles des forces d'interaction, induisent des effets de dérive (chapitre 6). Cependant, lors d'une durée suffisamment brève, ces effets sont ultra-minoritaires de sorte qu'on peut négliger W devant Δe_P . Il reste alors :

$$\Delta e_C + \Delta e_P \cong 0$$

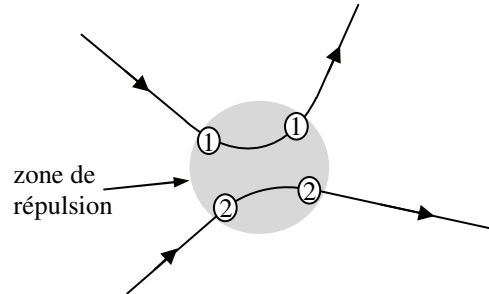
Lors d'une interaction entre constituants voisins, lorsque l'énergie potentielle d'un constituant diminue de ε , son énergie cinétique d'agitation thermique augmente aussi de ε et vice-versa.

L'agitation thermique résulte des conversions incessantes des énergies d'interactions en énergies d'agitation thermique

2- Modélisation des répulsions entre molécules par des chocs élastiques

Dans un fluide, l'interaction entre deux molécules 1 et 2 résulte :

- Des attractions entre leurs moments dipolaires (chapitre 8).
- Des répulsions de plus courte portée et de plus forte intensité interdisant aux nuages électroniques des molécules de s'interpénétrer (voir principe d'exclusion de Pauli - chapitres 8 et 9).



Dans un fluide, on considère deux molécules 1 et 2 qui se rapprochent l'une de l'autre (figure ci-dessus), la distance qui les sépare est suffisamment petite pour négliger les interactions autres que celles entre 1 et 2. Sur une courte durée, d'après le paragraphe précédent, l'énergie mécanique du système $\{1,2\}$ ne varie pas :

$$\Delta(e_{C1} + e_{C2} + E_{12}) = W \cong 0$$

Tant que 1 et 2 ne sont pas à portée de répulsion, l'attraction domine et accélère le rapprochement. Quand la portée de répulsion est atteinte, les forces de répulsion s'imposent et l'attraction devient vite négligeable. Les molécules 1 et 2 ralentissent très rapidement, atteignent leur distance minimale puis s'éloignent. Les effets de la répulsion cessent dès que la portée de répulsion est dépassée. En schématisant, on peut dire que la répulsion entre 1 et 2 ne se fait sentir qu'à l'intérieur d'une zone de répulsion à l'intérieur de laquelle l'attraction est négligeable. La distance entre 1 et 2 étant la même en entrée qu'en sortie de zone de répulsion, l'énergie potentielle d'interaction E_{12} reprend la même valeur en sortie qu'à l'entrée. La relation ci-dessus appliquée à la traversée de la zone de répulsion entraîne la conservation de l'énergie cinétique de l'ensemble des deux molécules :

$$\Delta(e_{C1} + e_{C2}) = 0$$

Une répulsion est modélisable par un choc élastique