

En effet, si l'on choisit arbitrairement deux atomes i et j , il existera toujours un atome j' tel que $\vec{r}_i \cdot \vec{r}_{j'} = -\vec{r}_i \cdot \vec{r}_j$, à condition que le nombre total d'atomes et leur désordre soient suffisants. L'expression (VII.2-43) devient :

$$(VII.2-45) \quad \sum_i \vec{r}_i^2 = OG^2$$

On peut étudier le problème dans le référentiel barycentrique du système (G origine des positions), à condition que ce référentiel soit galiléen (pour éviter l'apparition de forces d'inertie sur les atomes de gaz). Ceci est possible si le gaz est au repos ou animé d'un mouvement d'ensemble rectiligne uniforme. On obtient alors :

$$(VII.2-46) \quad \sum_i \vec{r}_i^2 = 0$$

Deux dérivations par rapport au temps conduisent à la relation (VII.2-41). L'expression (VII.2-39) devient :

$$(VII.2-47) \quad \frac{mNq^2}{2} = -\frac{1}{2} \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i$$

Les atomes étant sans interactions entre eux, les seules forces \vec{F}_i sont dues aux interactions avec la paroi (on néglige tout champ de forces extérieur, dont la pesanteur). Ces interactions ne concernent que les atomes à proximité immédiate de la paroi (forces de très courte portée). On peut calculer la force exercée par les atomes sur un élément d'aire $d\vec{S}$ de la paroi du récipient ($d\vec{S}$ est le vecteur normal à la paroi, dirigé vers l'extérieur, et de module égal à l'élément infinitésimal d'aire). Si P est la pression correspondant à cette force, on a :

$$(VII.2-48) \quad d\vec{F} = P d\vec{S}$$

L'élément de paroi exerce donc sur les atomes une force (principe de l'action et de la réaction) :

$$(VII.2-49) \quad d\vec{F}' = -P d\vec{S}$$

et l'expression (VII.2-47) devient :

$$(VII.2-50) \quad \frac{mNq^2}{2} = \frac{P}{2} \iint \vec{r} \cdot d\vec{S}$$

L'intégrale du membre de droite de la relation (VII.2-50) est une intégrale de surface étendue à toute la surface de la paroi. Elle représente le flux du vecteur \vec{r} (de composantes cartésiennes x, y, z) à

travers cette surface. Elle est donc égale à l'intégrale de volume, sur le volume limité par cette surface, de la divergence de \vec{r} (théorème de Green-Ostrogradsky), qui vaut 3. En d'autres termes, la sommation porte sur un ensemble de cônes infinitésimaux de base dS , dont le volume est $dV = \vec{r} \cdot d\vec{S}/3$, de sorte que :

$$\frac{mNq^2}{2} = \frac{3P}{2} \iiint dV = \frac{3PV}{2}$$

D'où :

$$(VII.2-51) \quad PV = \frac{mNq^2}{3}$$

Cette expression fournit donc une interprétation de la pression thermodynamique, directement liée à l'énergie cinétique des atomes du gaz. Par ailleurs, l'identification des expressions (VII.2-51) et (VII.2-27), issues respectivement des lois de la mécanique classique et de l'expérience, permet d'établir une relation entre l'énergie cinétique ou la vitesse quadratique moyennes des molécules et la température si l'on pose :

$$(VII.2-52) \quad q = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2}$$

où R est la constante des gaz parfaits et M la masse d'une mole de gaz. L'expression (VII.2-52), en reliant la température à la vitesse quadratique des molécules, donne donc une interprétation cinétique de la température, qui apparaît physiquement reliée à l'agitation moléculaire. La température est d'autant plus élevée que la vitesse quadratique moyenne, donc l'agitation moléculaire, est importante. Cette remarque est à la base de la perception commune de la température et dépasse largement le cadre des gaz parfaits.

2.4.3. Gaz non parfaits

À basse pression ($P \leq 10^5$ Pa), le comportement thermoélastique des gaz est bien décrit par l'équation d'état du gaz parfait (VII.2-27). À des pressions plus élevées, des écarts apparaissent entre le comportement des gaz et le modèle du gaz parfait. Le diagramme d'Amagat, où l'on représente le produit PV mesuré expérimentalement à une température fixée en fonction de la pression P , est particulièrement bien adapté pour représenter l'écart au gaz parfait (fig. VII.1).

Dans un tel diagramme, le gaz parfait est représenté par une droite parallèle à l'axe des pressions. Le gaz réel s'écarte de cette droite aux