

UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Licence de Physique

Unité d'enseignement Physique de base
2000-2001

Théorie cinétique et Thermodynamique

Anne-Marie Cazabat, Professeur

Sommaire

COURS I. Thermodynamique et Mécanique

COURS II. Lois de probabilité

COURS III. Théorie cinétique des gaz

COURS IV. Premier principe

COURS V. Thermodynamique statistique.

COURS VI. Thermodynamique statistique II

COURS VII. Second principe

COURS VIII. Distribution canonique

COURS I. Introduction à la thermodynamique

I. Présentation et généralités

Bibliographie. Par exemple Cours de Berkeley (ou Reif en anglais)
 "Energie et Entropie" (Simon) Armand Colin
 "Thermodynamique" dans la série Bertin-Faroux
 "Physique statistique" (Diu...) Hermann

I.1. Thermodynamique et Mécanique

Mécanique: petit nombre de variables.
 réversibilité des équations et donc de l'évolution pour des conditions initiales données.

Le comportement dynamique d'un système est régi par des équations différentielles. La définition des conditions initiales est donc nécessaire. Or, le principe d'incertitude limite la précision de cette définition. Ce qui n'est pas trop sérieux pour un petit nombre de variables le devient lorsque le nombre de variables augmente, car le système est de plus en plus sensible aux conditions initiales. De plus, lorsque le nombre de variables est élevé, il devient rapidement impossible pour des raisons pratiques, indépendamment du principe d'incertitude, de connaître ces conditions, de les contrôler, et également de contrôler les interactions du système avec le milieu extérieur. Ce qui est accessible à l'observation et à la mesure est donc un comportement moyen du système soumis à des conditions expérimentalement reproductibles, donc réalisables et contrôlables.

Thermodynamique: grand nombre de variables ($\sim 10^{23}$)
 irréversibilité après moyenne donc à l'échelle macroscopique
 nécessité d'une approche statistique et probabiliste

I.2. Moyennes et probabilités

La thermodynamique étudie des comportements globaux, à partir de conditions que l'on sait imposer au système. Ce sont donc des conditions globales (le volume du système, par exemple), connues avec une précision finie.

Moyenne d'ensemble: C'est elle qui jouera un rôle important dans les raisonnements de thermodynamique statistique cette année.

On considère N systèmes identiques préparés dans les mêmes conditions globales. On mesure à l'équilibre sur chacun des N systèmes la valeur d'une grandeur donnée A . On s'intéresse à la valeur moyenne de A , notée \bar{a} , à la probabilité d'obtenir une valeur donnée a , enfin à l'écart type σ tel que $\sigma^2 = \overline{(a - \bar{a})^2}$.

Si A prend des valeurs discrètes a_j , j variant de 1 à p , on note $P(a_j)$ la probabilité d'obtenir le résultat a_j

$$\bar{a} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\text{somme des résultats}}{N} = \sum_{j=1}^p a_j P(a_j)$$

$$P(a_j) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\text{nombre de résultats donnant } a_j}{N}$$

$$\sum_{j=1}^p P(a_j) = 1$$

Noter que \bar{a} peut ne pas appartenir à l'ensemble des a_j .

Si A prend des valeurs continues dans l'intervalle $[\alpha, \beta]$ éventuellement infini, on note $p(a)$ la densité de probabilité. La probabilité $dP(a)$ de trouver un résultat compris entre a et $a+da$ est $dP(a) = p(a)da$. On note que $p(a)$ a la dimension de a^{-1} .

$$dP(a) = p(a)da = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\text{nombre de résultats entre } a \text{ et } a + da}{N}$$

$$\bar{a} = \int_{\alpha}^{\beta} a p(a) da \quad \int_{\alpha}^{\beta} p(a) da = 1$$

$$\sigma^2(a) = \int_{\alpha}^{\beta} (a - \bar{a})^2 p(a) da$$

II. Introduction aux méthodes statistiques

II.1. Terminologie et exemples simples de variables discrètes

Une épreuve simple donne un résultat. Exemple: on jette un dé.

Une épreuve multiple donne une série de résultats. Exemple: on jette N pièces successivement.

Résultat statistique: on recommence N fois et on prend la limite $N \rightarrow \infty$

Ne pas confondre N et N .

Prédiction théorique pour le dé: on n'a pas de raison de supposer une probabilité différente pour les 6 résultats possibles ($a_j = j$, j entier de 1 à 6). Donc on les suppose équiprobables. Donc la théorie donne $P(a_j) = 1/6$. Si l'expérience ne donne pas ce résultat, il faut revoir l'hypothèse d'équiprobabilité (le dé est pipé).

Le jet de N pièces donne une série ordonnée de pile ou face que l'on peut caractériser par 1 pour pile et 0 pour face. Ex: (001011010001) pour $N = 12$. Deux questions se posent:

(1) quelle est la probabilité d'avoir pile ou face pour une pièce donnée ? Sans trucage, la théorie répond $1/2$.

(2) quelle est alors la probabilité $P(k)$ d'avoir k fois 1 au total dans une série ? Pour le savoir, il faut dénombrer les séries donnant k . Si pile et face sont équiprobables, toutes les séries sont équiprobables, mais bien sûr, les valeurs correspondantes pour k ne le sont pas: il n'y a qu'une série donnant $k = 0$ ou $k = 12$, mais davantage pour les valeurs intermédiaires. On verra que:

$$P(k) = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{k!(N-k)!} = \frac{1}{2^N} C_N^k$$

En thermodynamique, le nombre N de variables devient très grand mais une bonne partie des raisonnements introductifs se ramène au jet de N pièces, du moins pour les particules discernables. Une terminologie spéciale est introduite.

Un microétat est défini par la connaissance complète du système, adaptée au problème traité, et compte tenu des contraintes.

Ici, une série donnée est un microétat: on connaît l'état de toutes les pièces individuellement du point de vue qui nous intéresse, c'est à dire pile ou face. On ne s'occupe pas de savoir si les pièces sont de même valeur, etc....

Une configuration correspond à une propriété du système, caractérisée par la valeur d'une variable interne accessible à la mesure. Ici, une configuration est caractérisée par le nombre k de "pile". Si l'on appelle Ω le nombre total de microétats et $\Omega(k)$ ceux donnant k fois "pile", la probabilité $P(k)$ d'avoir k fois "pile" est:

$$P(k) = \frac{\Omega(k)}{\Omega}$$

De façon plus générale, si les microétats sont équiprobables, la probabilité d'une configuration (donc la probabilité de trouver une certaine valeur lors de la mesure de la variable interne) est

simplement le rapport du nombre de microétats donnant cette valeur au nombre total de microétats.

On voit que si des critères supplémentaires (valeur des pièces, couleur...) avaient été pris en compte dans la définition du microétat alors que la configuration n'est caractérisée que par le nombre de "pile", on aurait trouvé exactement le même $P(k)$, simplement le numérateur et le dénominateur auraient été multipliés par la même (grande!) quantité. Noter que les séries sont ordonnées: on connaît le numéro de chaque pièce, et on sait donc les discerner.

En revanche, comme le principe des raisonnements est de comptabiliser ce que l'on sait discerner, les raisonnements sur les pièces ne s'adapteront pas totalement aux molécules d'un gaz pur, par exemple, que l'on n'a aucun moyen de distinguer les unes des autres. Le nombre de microétats à comptabiliser est le nombre de microétats que l'on sait distinguer les uns des autres. Les microétats correspondant à une permutation des molécules dans un gaz pur sont indiscernables: il faut les compter une seule fois. Il s'agit là d'un problème de thermodynamique statistique, qui sera vu de façon rigoureuse en Maîtrise, et que l'on ne discutera pas davantage.

II.2. Densité de probabilité pour la vitesse

Probabilité pour que le vecteur vitesse soit compris entre \mathbf{v} et $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$:

$$dP(\mathbf{v}) = p(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} \quad \text{avec} \quad d^3\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z \text{ en cartésiennes} \\ = v^2 dv \sin\theta d\theta d\phi \text{ en sphériques}$$

v étant le module de \mathbf{v} .

Noter qu'il s'agit de l'ensemble de trois conditions et que $p(\mathbf{v})$ est homogène à v^{-3} .

III. Quelques remarques

III.1. Rappels

$$\bar{x} = \sum x_j P_j = \int x p(x) dx \quad \overline{f(x)} = \sum f(x_j) P_j = \int f(x) p(x) dx \\ \overline{x+y} = \bar{x} + \bar{y} \quad \overline{x \cdot y} \neq \bar{x} \cdot \bar{y} \quad \text{sauf si variables indépendantes}$$

$$\begin{aligned}
x - \bar{x} &= X & \bar{X} &= 0 & \sigma^2(x) &= \overline{X^2} = \overline{(x - \bar{x})^2} = x^2 - (\bar{x})^2 \\
\sigma^2(x+y) &= \overline{(X+Y)^2} = \overline{X^2} + \overline{Y^2} + 2\overline{X \cdot Y} = \sigma^2(x) + \sigma^2(y) + 2\overline{X \cdot Y} \\
\overline{X \cdot Y} &= \overline{(x - \bar{x})(y - \bar{y})} = \overline{x \cdot y} - \bar{x} \cdot \bar{y}
\end{aligned}$$

Attention, on ne peut pas toujours définir un écart type. C'est le cas de la distribution lorentzienne, entre autres (σ diverge). On parlera beaucoup en revanche de la distribution gaussienne:

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp - \left[\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2} \right]$$

On rappelle que: $\int_{-\infty}^{\infty} [\exp(-x^2)] dx = \sqrt{\pi}$

III.2. Théorème de la limite centrale

On considère R variables indépendantes X_1, \dots, X_R , de même moyenne a , de variance $\sigma(x)$ (donc σ existe). La variable

$$Y = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_R}{R}$$

de moyenne a et de variance

$$\sigma(y) = \frac{\sigma(x)}{\sqrt{R}}$$

devient gaussienne lorsque R tend vers l'infini. On ne discutera pas les conditions de validité de ce théorème (se référer au cours de Mathématiques), on voit déjà que σ doit exister.

COURS II. Loïs de probabilité

I. Loi binômiale

La loi binômiale est la généralisation de l'épreuve du jet de pièces. On l'appelle aussi épreuve de Bernoulli. On considère N éléments discernables. Chacun de ces éléments peut se trouver dans deux états différents, notés I et II, avec les probabilités respectives a et $1-a$. On tire l'un après l'autre ces N éléments et on s'intéresse à la probabilité d'une configuration définie par le nombre d'éléments dans l'état I. C'est exactement le jet de pièces, si l'on suppose que "pile" a la probabilité a et "face" $1-a$.

C'est aussi le problème de la boite à deux cases, où des particules ont la probabilité a d'aller à gauche et $1-a$ d'aller à droite. Soit k le nombre de particules à gauche (l'état "gauche" I correspond à la valeur 1, l'état "droite" II à 0).

*Dans le cas $a = 1/2$, les séries sont équiprobables, et il y en a en tout 2^N , puisque chaque particule a deux choix équivalents, donc la probabilité d'une série est $1/2^N$.

* Ici, la probabilité d'une série comportant k particules à gauche est $a^k(1-a)^{N-k}$, car k particules ont fait le choix "gauche" qui a la probabilité a , et les autres ont fait le choix "droite", de probabilité $1-a$. Pour une valeur donnée de k , le nombre de réalisations est le nombre de combinaisons de N particules prises k à k . Finalement:

$$P(k) = C_N^k a^k (1-a)^{N-k} \quad \text{avec} \quad C_N^k = \frac{N!}{k!(N-k)!} = \frac{N(N-1)(N-2)\dots(N-k+1)}{k!}$$

$$\sum_{k=0}^N P(k) = 1$$

Les C_k^N sont les coefficients du développement du binôme: $(1+x)^N$

$$\text{D'autre part } \bar{k} = Na \quad \sigma^2(k) = N^2 (a - a^2)$$

Nous allons introduire deux statistiques issues de cette loi.

II. Processus rares: statistique de Poisson

II.I. Loi de Poisson

Cette situation correspond à la double hypothèse $a \ll 1$, mais Na de l'ordre de 1

$$P(k) = C_N^k a^k (1-a)^{N-k} \quad C_N^k = \frac{N(N-1)(N-2)\dots(N-k+1)}{k!} \approx \frac{N^k}{k!}$$

$$\text{Log}(1-a)^{N-k} = (N-k)\text{Log}(1-a) \approx -Na$$

$$P(k) \approx \frac{N^k}{k!} a^k e^{-Na} = \frac{\bar{k}^k}{k!} e^{-\bar{k}}$$

II.2. Application

Exemple en physico-chimie: système micellaire (agrégats de molécules tensioactives, ou micelles, dispersés dans l'eau) auquel on ajoute S sondes hydrophobes fluorescentes, insolubles dans l'eau, qui viennent se placer à l'intérieur des micelles. Le but est de déterminer le nombre M de micelles, S étant connu. (R.Zana, Strasbourg, ≈ 1980)

$a = 1/M \ll 1$, $\bar{k} = S/M$ supposé d'ordre 1. La réponse du système à une illumination brève permet de distinguer entre les micelles à une sonde (fluorescence de monomère) et celles à deux sondes (fluorescence de dimère). On en déduit $P(1)/P(2) = 2/\bar{k} = 2M/S$.

III. Statistique de Gauss

III.1. Loi binômiale pour N grand, a ne tend pas vers 0 ou 1

La variable $y = k/N$ varie de 0 à 1 par incrément de $1/N \ll 1$. On peut donc la considérer comme pratiquement continue. Elle a pour moyenne a, pour variance $\sigma(y)$, et devient gaussienne pour N grand, avec une densité de probabilité $p(y)$.

$$y = \frac{k}{N} \quad \bar{y} = a \quad \sigma^2(y) = \frac{a-a^2}{N}$$

$$p(y) = \frac{1}{\sigma(y)\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(y-a)^2}{2\sigma^2(y)} \right]$$

On voit que la distribution est très étroite autour de la valeur moyenne a, qui est aussi la valeur pour laquelle $p(y)$ est maximum (valeur la plus probable).

On peut retrouver le comportement gaussien par développement de $P(k)$ au voisinage de ce maximum en utilisant les formules d'approximation valables pour N grand (et k aussi, puisque a ne tend pas vers 0).

Formule de Stirling, $N \gg 1$

$$\text{Log } N! \approx N\text{Log}N - N + \text{Log}\sqrt{2\pi N}$$

Dans le cas $a = 1/2$:

$$P(k) = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{k!(N-k)!} \quad P\left(\frac{N}{2}\right) \approx \sqrt{\frac{2}{N\pi}} \quad \sigma(k) = \frac{\sqrt{N}}{2} \quad \sigma(y) = \frac{1}{2\sqrt{N}}$$

Attention, la courbe $P(k)$, discrète, a des valeurs dans l'intervalle $[0, N]$, la courbe $p(y)$, continue, a des valeurs dans l'intervalle $[0, 1]$.

III.2. Marche de l'ivrogne à 1 dimension

On lâche N fois un ivrogne sur l'axe x à l'origine $x = 0$ et on regarde après N pas la statistique, c'est à dire que l'on fait tendre N vers l'infini. Le problème est identique aux précédents. Pour le formaliser, on supposera que l'ivrogne fait un pas à chaque intervalle de temps τ , ce pas a pour longueur ℓ , avec une probabilité a vers la gauche et $1-a$ vers la droite.

Processus élémentaire:

$$\text{valeur moyenne: } a \cdot (-\ell) + (1-a) \cdot (+\ell) = \ell (1-2a)$$

$$\text{carré de l'écart type: } \ell^2 - [\ell (1-2a)]^2 = 4 (a - a^2) \ell^2$$

Après N pas la position moyenne est:

$$\bar{x} = N \ell (1 - 2a) \quad \sigma^2 = 4 N (a - a^2) \ell^2$$

Autrement dit, au temps $t = N\tau$, la position moyenne est

$$\bar{x} = N \ell (1 - 2a) = \frac{t}{\tau} \ell (1 - 2a) = vt \quad v = \frac{1}{\tau} \ell (1 - 2a)$$

avec un écart type

$$\sigma^2 = 4 \frac{t}{\tau} (a - a^2) \ell^2 = 2Dt \quad \text{avec} \quad D = \frac{2}{\tau} (a - a^2) \ell^2$$

III.3. Equation de la diffusion

Il y a une vitesse de dérive v pour la position moyenne lorsque a est différent de $1/2$. Supposons $a = 1/2$ pour éliminer la dérive, on a:

$$\bar{x} = 0 \quad \text{et} \quad \overline{x^2} = N \ell^2$$

On aurait pu également supposer que les pas étaient effectués aux temps multiples de τ , avec une vitesse de module $w = \frac{\ell}{\tau}$ et une égale probabilité vers la gauche ou la droite.

On définit le coefficient de diffusion D à partir de ces quantités microscopiques. Au temps $t = N\tau$:

$$\overline{x^2} = 2Dt \quad D = \frac{\ell^2}{2\tau}$$

La largeur de la distribution augmente comme la racine du temps: c'est un processus de diffusion. Lorsqu'on regarde le processus à une échelle de temps et d'espace \gg processus élémentaire, c'est à dire pour $N \gg 1$, on ne voit plus le caractère discret et les variations d'espace et de temps apparaissent continues. On caractérise alors l'observation par une densité de probabilité, dont on sait qu'elle est gaussienne. Aux échelles macroscopiques correspondantes, la densité de probabilité $p(x)$ sur l'axe s'écrit:

$$p(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi x^2}} \exp - \frac{x^2}{2x^2}$$

$$p(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp - \frac{x^2}{4Dt}$$

et obéit à l'équation de la diffusion, ici à une dimension:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$$

avec les conditions initiales $p(x,0) = \delta(x)$, où $\delta(x)$ est la distribution de Dirac (cette limite non physique résulte évidemment du changement d'échelle d'analyse).

III.4. Relation diffusion-mobilité

On suppose qu'une force f s'exerce vers les $x > 0$. Si les intervalles auxquels s'effectuent les pas sont équidistants, les pas ne sont plus d'égale longueur vers la gauche et la droite. Une façon de traiter le problème est de supposer les intervalles équidistants, et de se fixer la valeur initiale de la vitesse, prise égale à w au début du pas ("juste après la collision"). Il faut donner une masse m à l'ivrogne.

$$\text{Vers la droite} \quad \ell_+ = w\tau + \frac{1}{2} \frac{f}{m} \tau^2$$

$$\text{Vers la gauche} \quad \ell_- = -w\tau + \frac{1}{2} \frac{f}{m} \tau^2$$

Après N pas
$$\bar{x} = \frac{N}{2} \frac{f}{m} \tau^2 = \frac{1}{2} \frac{f \tau}{m} t$$

Il apparaît donc une vitesse de dérive $u = \frac{\tau}{2m} f = \mu f$ proportionnelle à la force appliquée: la conséquence de l'existence des collisions est que le système répond à une force par une vitesse et non par une accélération. Le **coefficient μ est la mobilité**.

On obtiendrait le même résultat en supposant que le système macroscopique est soumis à une force de friction proportionnelle à la vitesse:

$$m \frac{dv}{dt} = f - kv$$

Le système prend une vitesse limite (stationnaire) u:

$$u = \frac{f}{k} \quad \text{avec} \quad k = \frac{2m}{\tau} = \frac{1}{\mu}$$

L'origine des collisions est l'agitation thermique kT. L'ivrogne non perturbé à une dimension a une vitesse instantanée (ne pas confondre avec la vitesse de dérive !) telle que:

$$\frac{1}{2} m w^2 = \frac{1}{2} kT$$

ce qui conduit à la relation d'Einstein, démontrée ici dans un cas particulier, mais de validité générale:

$$\mu = \frac{D}{kT}$$

III.5. Chaîne idéale de polymère

On suppose que la configuration d'un polymère résulte d'une marche au hasard sans volume exclu sur un réseau à 3 dimensions, les N monomères se plaçant successivement aux noeuds du réseau, de pas ℓ . Les probabilités selon x, y, z sont indépendantes et identiques. Pour N grand, la statistique devient gaussienne et l'on a:

$$p(\mathbf{r}) = p(x) p(y) p(z) \quad p(x) \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \exp - \left[\frac{x^2}{2N \ell^2} \right]$$

$$\bar{x}^2 = \bar{y}^2 = \bar{z}^2 = \frac{N \ell^2}{3} \quad p(\mathbf{r}) \propto \frac{1}{N^{3/2}} \exp - \left[\frac{3r^2}{2N \ell^2} \right]$$

COURS III. Théorie cinétique des gaz

I. gaz parfait à l'équilibre

I.1. Modèle du gaz parfait monoatomique

Le gaz parfait monoatomique est le système le plus simple permettant de faire le lien entre la thermodynamique classique et la thermodynamique statistique: l'énergie d'un gaz parfait est purement cinétique, et l'énergie cinétique d'un gaz monoatomique est purement translationnelle.

Sphères dures de rayon a (cf courbe de potentiel entre atomes)
 densité en nombre notée n , distance moyenne $\delta \approx n^{-1/3}$
gaz dilué, $a \ll \delta$.

On a besoin d'une taille finie pour avoir des collisions entre atomes, et donc équilibre.

I.2. Ce que l'on tire du modèle

Densité faible, donc collisions à 2 corps, que l'on traite comme un système isolé. Hypothèse du chaos moléculaire.

Vitesses indépendantes et indépendantes des positions:

$$\overline{\mathbf{v}_m \cdot \mathbf{v}_n} = \overline{v^2} \delta_{mn} \quad \overline{\mathbf{r}_m \cdot \mathbf{v}_m} = 0$$

Mouvement relatif $\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$ et impulsion totale $\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2$ indépendants: conséquence:

$$\frac{1}{2} m_1 \overline{v_1^2} = \frac{1}{2} m_2 \overline{v_2^2}$$

Egalité des énergies cinétiques moyennes à l'équilibre. C'est évidemment trivial pour un gaz pur mais cela est vrai aussi pour des molécules différentes, et cette fois, on voit apparaître un critère d'équilibre.

II. Distribution des vitesses

II.1. A partir des probabilités

Par symétrie, $p(\mathbf{v})$ ne dépend que de v^2 .

D'autre part, les 3 directions sont indépendantes, $p(\mathbf{v}) = p(v_x).p(v_y).p(v_z)$, chaque facteur ne dépendant que du carré de la variable. Cela conduit à des lois de probabilité en $\exp - [Bv_x^2]$, ... $\exp - [Bv^2]$, donc gaussiennes, que l'on peut écrire, comme pour les polymères:

$$p(v_x) = \left(\frac{1}{2\pi v_x^2} \right)^{1/2} \exp - \left[\frac{v_x^2}{2v_x^2} \right]$$

$$p(\mathbf{v}) = \left(\frac{3}{2\pi v^2} \right)^{3/2} \exp - \left[\frac{3v^2}{2v^2} \right]$$

II.2. Libre parcours moyen: calcul simplifié

Calcul simplifié: un seul atome est mobile, avec la vitesse \mathbf{v} , les autres sont fixes. Un atome fixe est touché si son centre se trouve dans le cylindre droit d'axe \mathbf{v} de section droite $\sigma = 4\pi a^2$. La distance moyenne telle qu'un atome soit touché est le libre parcours moyen. L'atome mobile va en ligne droite à vitesse constante, donc on peut aussi définir un intervalle moyen entre collisions τ .

$$\bar{\ell} \approx \frac{1}{n\sigma} \quad \bar{\ell} = v \tau$$

On voit que le traitement confond vitesse et vitesse relative pour la collision.

III. Pression et température

III.1. Pression d'un gaz contenu dans un récipient

Calcul de la force moyenne / unité de surface sur une paroi plane, $x = 0$.

$$\text{Equilibre du gaz donc } \overline{v_x} = 0 \quad \overline{v_y} = 0 \quad \overline{v_z} = 0 \quad \overline{v_{x+}} = -\overline{v_{x-}}$$

Equilibre gaz / paroi donc collisions élastiques en moyenne (on n'a pas à s'occuper des degrés de libertés internes des gaz polyatomiques car eux aussi se mettent en équilibre avec la paroi pour leur propre compte)

Sur une surface S de paroi, le bilan Δp des impulsions pendant $\Delta t \gg \tau$ est parallèle à l'axe des x .

$$\Delta p_x (\text{incident}) = \int_0^{\infty} [v_x \Delta t S n] [p(v_x) dv_x] [m v_x] = \frac{1}{2} m n S \Delta t \overline{v_x^2}$$

$$\Delta p = 2 \Delta p_x \text{ (incident)} = m n S \Delta t \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} m n S \Delta t \overline{v^2}$$

d'où la pression
$$P = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \overline{\epsilon_c}$$

où on a introduit l'énergie cinétique de translation moyenne par atome (cette formule reste vraie pour un gaz polyatomique: comme on l'a dit précédemment, les degrés de liberté interne s'équilibrent pour leur propre compte, les collisions sont élastiques en moyenne, et seule l'impulsion, donc l'énergie cinétique de translation, intervient dans ce calcul).

III.2. Température cinétique

On a vu que l'énergie cinétique moyenne de translation pouvait être utilisée comme critère d'équilibre. On définit la température cinétique par:

$$\overline{\epsilon_c} = \frac{3}{2} kT \quad \text{ou encore} \quad \overline{\epsilon_{cx}} = \frac{1}{2} kT = \overline{\epsilon_{cy}} = \overline{\epsilon_{cz}}$$

On constate que:

$$P = n kT \quad \text{ou encore} \quad PV = NkT$$

où V est le volume et N le nombre d'atomes. On reconnaît la "loi des gaz parfaits, ce qui permet de donner à la température cinétique une base physique liée à l'expérience.

On constate effectivement qu'aux faibles pressions le produit PV tend, pour un nombre donné de molécules du gaz, vers une valeur qui ne dépend que de la température. Cette valeur a donc été utilisée pour définir la température cinétique. Le coefficient k a été choisi pour que l'échelle ainsi définie soit facilement comparable à l'échelle centésimale déjà existante, donc avec $T(\text{eau bouillante}) - T(\text{glace fondante}) = 100$. C'est l'échelle Kelvin. A partir du résultat expérimental

$$\frac{PV(\text{eau bouillante})}{PV(\text{glace fondante})} = 1,3661 = \frac{T(\text{eau bouillante})}{T(\text{glace fondante})}$$

on obtient k, et également la correspondance avec l'échelle Celsius (centésimale, $T(\text{glace fondante}) = 0^\circ\text{C}$)

$$t (^\circ\text{C}) = T - 273,15$$

On verra plus loin que la statistique conduit à identifier la température cinétique et la température thermodynamique.

Conséquences:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} = \frac{kT}{m}$$

$$p(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp - \left[\frac{mv_x^2}{2kT} \right] \quad \text{et} \quad p(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp - \left[\frac{mv^2}{2kT} \right]$$

On notera au passage la densité de probabilité $p(v)$ du module de la vitesse: la probabilité que ce module soit entre v et $v + dv$ est

$$dP = \int_{\theta=0, \phi=0}^{\theta=\pi, \phi=2\pi} p(\mathbf{v}) v^2 dv \sin\theta d\theta d\phi = 4\pi v^2 dv p(\mathbf{v})$$

$$p(v) = 4\pi v^2 p(\mathbf{v})$$

d'où l'ensemble des valeurs:

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m} \quad \bar{\mathbf{v}} = \mathbf{0} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$p(v) \text{ max pour } v_{p(v) \text{ max}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

III.3. Calcul correct du libre parcours moyen

On décrit les collisions à 2 corps de type 1 / 2, où les molécules sont ou non de même nature. On considère une molécule de type 1, de vitesse v_1 . Nombre de collisions pendant Δt sur les molécules de type 2 présentes par unité de volume:

$$\int_{\mathbf{v}_2} \sigma_{1,2} |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \Delta t n_2 p(\mathbf{v}_2) d^3 \mathbf{v}_2$$

Somme sur toutes les molécules de type 1 présentes par unité de volume:

$$Z_{1,2} = \sigma_{1,2} \Delta t n_1 n_2 \int_{\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2} p(\mathbf{v}_1) d^3 \mathbf{v}_1 |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| p(\mathbf{v}_2) d^3 \mathbf{v}_2$$

$Z_{1,2}$ est le nombre de collisions 1 / 2 par unité de volume et intervalle de temps Δt .

Changement de variables: $\mathbf{g} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$, $\mathbf{G} = (m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2) / (m_1 + m_2)$ ce qui fait apparaître le mouvement relatif et le mouvement global. Le jacobien de la transformation est 1. On appelle μ la masse réduite et M la masse totale. Il vient:

$$Z_{1,2} = \sigma_{1,2} \Delta t n_1 n_2 \int_{\mathbf{g}, \mathbf{G}} p_{\mu}(\mathbf{g}) d^3\mathbf{g} p_M(\mathbf{G}) d^3\mathbf{G} = \sigma_{1,2} \Delta t n_1 n_2 \bar{g}$$

Fréquence de collision 1 / 2 par unité de volume: $Z_{1,2} / \Delta t$

Fréquence de collision 1 / 2 par molécule de type 1: $\nu_{1,2} = Z_{1,2} / (n_1 \Delta t)$

$$\nu_{1,2} = n_2 \sigma_{1,2} \bar{g} = n_2 \sigma_{1,2} \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\ell_{1,2} = \frac{\bar{v}_1}{\nu_{1,2}} = \frac{1}{n_2 \sigma_{1,2}} \sqrt{\frac{\mu}{m_1}}$$

$$\ell_{1,1} = \frac{\bar{v}_1}{\nu_{1,1}} = \frac{1}{n_1 \sigma_{1,1}} \sqrt{\frac{1}{2}} \quad \text{gaz pur: } \ell = \frac{1}{n \sigma \sqrt{2}}$$

IV. Gaz réels

IV.1. Energie du gaz parfait

Monoatomique $U = N \overline{\epsilon_{c,translation}} = \frac{3}{2} NkT$

Polyatomique $U = N \overline{\epsilon_c} = \frac{3}{2} NkT + N \overline{\epsilon_{rot}(T)} + N \overline{\epsilon_{vib}(T)}$

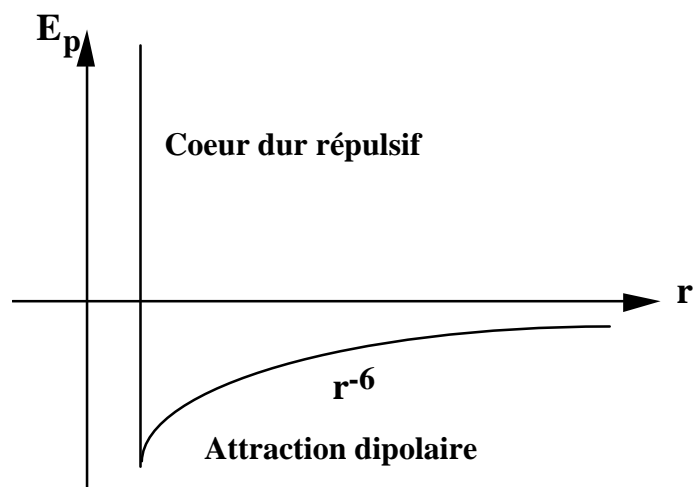
U ne dépend que de T . L'équation d'état est $PV = NkT$, que le gaz soit mono ou polyatomique.

IV.2. Energie du gaz réel

U contient les interactions entre molécules qui dépendent de n . Une équation d'état semi empirique a été proposée par van der Waals:

$$[P + (a / V^2)].(V-b) = NkT$$

Elle se comprend bien à partir de la forme schématique du potentiel d'interaction.



COURS IV. Premier principe

I. Rappels de thermodynamique

I.1. Principe zéro, 1^{er} principe, terminologie

Notion d'équilibre, variables d'état, fonctions d'état.

Transitivité de l'équilibre. Définition de grandeurs homogènes à l'équilibre (T, P, μ).

Premier principe:

Conservation de l'énergie: ΔU (système) + ΔU (milieu extérieur) = 0

U est une fonction d'état.

Variables d'état, fonctions d'état

extensives, additives

N, V, U... (remarque sur la comptabilisation des énergies)

peuvent être définies même hors d'équilibre

intensives, homogènes à l'équilibre en l'absence de champ extérieur

P, T, μ ...

ne sont définies qu'à l'équilibre

Transformations: passage entre 2 états d'équilibre

réversibles: succession d'états d'équilibre. Les variables intensives sont définies sur l'ensemble du système.

quasistatiques: très lentes. On peut définir localement des variables intensives (notion d'équilibre local), mais la transformation n'est pas nécessairement réversible (cf la fuite entre deux récipients).

irréversibles: on ne peut pas définir de variables intensives

$$\Delta U \text{ (système)} = W \text{ (énergie mécanique)} + Q \text{ (échelle moléculaire)}$$

U est une fonction d'état, donc ΔU ne dépend que de l'état initial et de l'état final et est indépendant du chemin suivi. W et Q sont algébriques, reçus par le système, i.e., donnés au système par le milieu extérieur, et dépendent du chemin suivi. Dans les raisonnements, la source idéale de travail est le piston sans frottement, la source idéale de chaleur est le thermostat.

I.2. Travail et chaleur

Echange infinitésimal:

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Il est d'usage d'utiliser d pour les petites variations des fonctions d'état entre deux états d'équilibre, car ce sont des différentielles au sens mathématique, et une autre notation, ici δ , pour les petites variations de quantités qui ne sont pas fonction d'état.

Expressions de δW :

$$\delta W = \mathbf{F}_{\text{ext}} \cdot d\mathbf{l} = -P_{\text{ext}} dV \quad \text{généralisable à d'autres processus } \sum X_i dx_i$$

Si la transformation est réversible, $P_{\text{ext}} = P$ (système), auquel cas δW s'exprime avec les variables du système.

Expressions de δQ

Il n'y a pas de formule générale. Si la transformation est réversible, il existe diverses façon d'écrire δQ , qui font apparaître les coefficients calorimétriques. Elles sont écrites ci-dessous pour une quantité donnée d'un fluide pur homogène (2 variables indépendantes).

II. Coefficients thermoélastiques et calorimétriques

II.1. Coefficients thermoélastiques

Coefficient de dilatation à pression constante	$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$
Augmentation de pression à volume constant	$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$
Compressibilité isotherme	$\chi_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

L'existence d'une équation d'état $f(P, V, T) = 0$ a pour conséquence:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = -1 \quad \text{et par suite } \frac{\alpha}{\chi_T \beta} = P$$

II.2. Expressions de δQ pour une transformation réversible

$$\delta Q = C_v dT + l dV$$

$$\delta Q = C_p dT + h dP$$

$$\delta Q = \lambda dP + \mu dV$$

$dU = (l - P) dV + C_v dT$ est une différentielle totale (fonction d'état U)

$dH = (h + V) dP + C_p dT$ est une différentielle totale (fonction d'état $H = U + PV$)

d'où les relations $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$ $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

II.3. Relations diverses

(1) On écrit l'égalité des dérivées secondes croisées de dU et dH

(2) on remplace dans les deux premières relations définissant δQ la différentielle dT en fonction de dV et dP

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP$$

et on identifie les trois expressions de δQ . On obtient:

$$\begin{aligned} \lambda &= C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v & \mu &= C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \\ l &= (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p & h &= - (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v \end{aligned}$$

II.4. Gaz parfait

$$\alpha = \beta = \frac{1}{T} \quad \chi_T = \frac{1}{P}$$

Les chaleurs spécifiques ne dépendent que de T.

$$\begin{aligned} C_p - C_v = Nk & & U = NkT f(T) & & H = U + NkT & & l = P & & h = -V \\ dU = C_v dT & & & & dH = C_p dT & & & & \end{aligned}$$

Contributions à C_v

$$C_v = C_{v \text{ trans}} + C_{\text{rot}}(T) + C_{\text{vib}}(T)$$

- la chaleur spécifique de translation est déduite de $U(T)$ pour un gaz monoatomique

$$C_{v \text{ trans}} = \frac{3}{2} Nk$$

Dans la suite du cours on justifiera les observations suivantes:

- $C_{\text{rot}} = \frac{3}{2} Nk$ pour des molécules non linéaires et $C_{\text{rot}} = Nk$ pour des molécules

linéaires. Cela traduit le fait que la rotation est classique à température ambiante.

- la vibration est habituellement non classique à l'ambiante, le calcul sera fait plus loin, avec discussion de la signification des limites classiques.

Equation d'état: $PV = NkT$

Transformations réversibles:

isotherme $PV = \text{cste} = NkT$

adiabatique $\delta Q = 0$ conduit à $PV^\gamma = \text{cste}$, avec $\gamma = C_p / C_v > 1$

COURS V. Thermodynamique statistique

I. Equilibre et statistique

I.1. Insuffisance du 1^{er} principe

Illustration par le gaz parfait en l'absence de champ extérieur. Pour U, V, N donnés, le premier principe ne distingue pas entre les distributions spatiales, homogène ou inhomogènes, des molécules. Le système, lui, va vers l'équilibre qui est une distribution homogène.

Grandeur locale et non microscopique, la densité locale, mesurable. Evolution irréversible: passage statistique de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique.

On retrouve la boîte à deux cases, qui nous servira beaucoup.

I.2. Base de la construction

Ce que l'on sait faire, c'est du dénombrement de microétats. Ils doivent être équiprobables, donc de même énergie. Ensuite on définira des configurations caractérisant les variables locales qui nous intéressent: comment se distribuent par exemple l'énergie et les particules entre les différentes parties du système. Celui-ci doit être défini par des variables qui ne présupposent pas son état interne, donc extérieures. On a immédiatement, pour un fluide pur:

$$U, V, N$$

Ce sont les variables du système isolé.

En statistique, on raisonnera sur un ensemble à l'équilibre de N systèmes identiques de U, V, N donnés, avec $N \rightarrow \infty$ que l'on appelle ensemble microcanonique.

I.3. Ensemble microcanonique

C'est l'ensemble statistique du système isolé à l'équilibre. Les Ω microétats ont tous la même énergie U et sont équiprobables. La probabilité d'un microétat est $1 / \Omega$. Quand on mesure une variable interne, le résultat est la moyenne sur les configurations possibles, affectées de leur probabilité.

La quantité $\Omega(U, V, N)$ est une fonction d'état. Si le système est la réunion de deux systèmes indépendants ayant respectivement Ω_1 et Ω_2 microétats, on a: $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$

On introduit une nouvelle fonction d'état $S(U, V, N)$, que l'on appelle entropie statistique, par $S = k \text{Log} \Omega$. La fonction S est cette fois additive pour des sous-systèmes

indépendants. Bien sûr, S ne nous dit rien sur ce qui se passe dans le système, puisqu'elle ne dépend que de U, V, N .

Ce qui dépend de l'état interne du système, c'est la probabilité d'une configuration, caractérisée par la valeur d'une variable interne mesurable x . On définira l'entropie de cette configuration par $S(x) = k \text{Log} \Omega(x)$, où $\Omega(x)$ est le nombre de microétats réalisant cette configuration. $S(x)$ n'est pas une fonction d'état du système.

I.4. Exemple: la boîte à deux cases

L'énergie n'intervient pas. L'équivalent du volume est le nombre de cases. Il y a N particules. On suppose les cases de même probabilité.

$$\Omega = 2^N \quad S = Nk \text{Log} 2$$

Une configuration est définie par le nombre n de particules à gauche, $S(n) = k \text{Log} \Omega(n)$. La configuration la plus probable correspond à $n = N / 2$, c'est la distribution homogène. On a vu que $P(N / 2) \approx N^{-1/2}$, donc $\ll 1$ pour N grand. En revanche:

$$S - S\left(\frac{N}{2}\right) \cong \frac{k}{2} \text{Log} N \quad S\left(\frac{N}{2}\right) \cong S_{\max}(n) \quad \frac{S - S_{\max}(n)}{S} \approx \frac{\text{Log} N}{N} \ll 1$$

Comme $N \gg 1$, l'entropie de la configuration la plus probable est pratiquement égale à S (mais la probabilité de cette configuration est $\ll 1$).

Relation avec une distribution de particules discernables: un microétat correspond à la connaissance du nombre et de l'identité des particules qui se trouvent à gauche, la configuration est la donnée de leur nombre, quelle que soit leur identité. Pour n donné, $S(n)$ est l'entropie d'un système dans lequel existe une paroi séparant gauche et droite. Cette paroi n'est pas étanche, mais elle conserve le nombre de particules de chaque côté. Ce qui revient à remarquer qu'il faut être prudent dans ce genre d'image.....

Relation avec l'évolution vers l'équilibre: le système a initialement n_0 particules à gauche, c'est l'état initial. La connaissance de n_0 définit une configuration qui est ou n'est pas la plus probable. Cette configuration a l'entropie $S(n_0)$. On peut la représenter comme l'état d'équilibre du système dans lequel la "barrière" précédente (un peu spéciale, rappelons le) a été placée, ce qui est une façon d'exprimer le fait que l'on connaît les conditions initiales.

Ensuite le système évolue. Du point de vue statistique, on a enlevé la barrière, donc l'entropie est S : cela signifie que le système explore maintenant tous les microétats. Après un certain temps, on constate que la mesure du nombre de particules à gauche donne un résultat stable, et, comme N est grand, le résultat sera $N / 2$, la valeur associée à la configuration la plus probable. Celle-ci a une entropie $S(N / 2)$ pratiquement égale à S .

L'entropie de la configuration observée a donc augmenté ou est restée constante (si $n_0 = N / 2$). L'entropie du système avec la contrainte $n = n_0$ (i.e., avec la "barrière") était $S(n_0)$. L'entropie du même système sans la contrainte est S , pratiquement égale à $S(N / 2)$. L'entropie du système isolé augmente ou reste constante quand on enlève une contrainte.

II. Critères d'équilibre d'un système isolé

On étudie la répartition de U, V, N entre les parties 1 et 2 du système. Les grandeurs du système isolé sont indicées 0. Elles sont données.

$$U_0 = U_1 + U_2 \quad V_0 = V_1 + V_2 \quad N_0 = N_1 + N_2$$

II.1. Equilibre thermique

On permet l'échange d'énergie entre 1 et 2, mais volume et nombre de particules sont fixés. Pour une configuration définie par la donnée de U_1 , 1 et 2 sont indépendants.

$$S_0(U_1) = S_1(U_1) + S_2(U_0 - U_1)$$

Configuration la plus probable, celle qui vérifie:

$$\frac{dS_0(U_1)}{dU_1} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dS_1}{dU_1} = \frac{dS_2}{dU_2}$$

Autrement dit, l'équilibre associé à la répartition de l'énergie dans un système isolé permet de définir une quantité homogène dans tout le système, c'est à dire la même quelle que soit la partie de système considéré. On supprime donc les indices:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} \text{ homogène}$$

Cette quantité est notée $\frac{1}{\theta}$, θ étant la température thermodynamique.

II.2. Equilibre mécanique et chimique

De même:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} \text{ homogène} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} \text{ homogène}$$

Ces quantités interviennent dans la différentielle dS pour une transformation réversible:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,U} dN$$

III. Entropie du gaz parfait

III.1. Principe du calcul

Le nombre de microétats d'un gaz parfait comportant N molécules dépend de l'énergie U de ce gaz, et du volume V qui lui est offert, sous la forme d'un produit $f(U)g(V)$, ces variables étant non corrélées. La dépendance en V traduit le fait que l'on répartit les N molécules dans un nombre de cases proportionnel à V . La fonction g varie donc comme V^N . Pour aller plus loin, il faut connaître la "taille" de ces cases, ce qui demande la définition précise des microétats.

Un microétat correspond à la connaissance maximale du système (N molécules, positions \mathbf{r}_j , impulsions \mathbf{p}_j), compte tenu du principe d'incertitude. Le nombre total de microétats d'un gaz monoatomique d'énergie U , volume V , comportant N atomes identiques de masse m , que l'on doit considérer comme indiscernables est (calcul fait en Maîtrise):

$$\Omega = \frac{V^N (2\pi mU)^{3N/2}}{N! \left(\frac{3N}{2}\right)! h^{3N}}$$

le $N!$ traduit l'indiscernabilité des atomes. En utilisant la formule de Stirling, on obtient l'expression de S (formule de Sackur-Tétrode pour un gaz monoatomique)

$$S = Nk \left\{ \text{Log} \left[\frac{V}{Nh^3} \left(\frac{4\pi mU}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right\}$$

C'est bien une quantité extensive, et on avait effectivement besoin du $N!$

Ne pas extrapoler à $U = 0$, ce calcul est classique et le gaz est parfait!

III.2. Lien avec la thermodynamique

On va calculer les dérivées partielles intervenant dans les conditions d'équilibre et les interpréter grâce à la formule explicite de S dont on dispose pour le gaz parfait.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{3}{2} \frac{Nk}{U} = \frac{1}{T} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{Nk}{V} = \frac{P}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = k \operatorname{Log} \left[\frac{V}{Nh^3} \left(\frac{4\pi mU}{3N} \right)^{3/2} \right] = -\frac{\mu}{T}$$

On reviendra sur la définition de μ , admise ici. L'identité thermodynamique s'écrit:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

A N constant, il vient, pour une transformation réversible infinitésimale:

$$dU = TdS - PdV$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

On constate l'identité entre la température cinétique T, qui apparaît ici dans les expressions de l'énergie et de l'équation d'état du gaz parfait, et la température thermodynamique, définie par:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{\theta}$$

COURS VI. Thermodynamique statistique II

I. La thermodynamique statistique

I.1. Limite des grands nombres

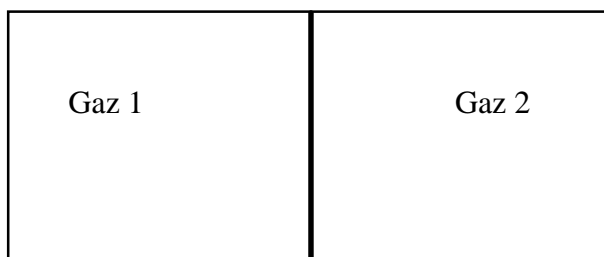
En thermodynamique, $N \sim$ nombre d'Avogadro noté N_A , avec $N_A \approx 6.10^{23}$. Lors de la mesure d'une grandeur A , le rapport $\frac{\sigma(a)}{\bar{a}} = \frac{\sqrt{(a - \bar{a})^2}}{\bar{a}}$ est $\ll 1$, ainsi il vaut $\frac{1}{\sqrt{N}}$ dans le cas de la boîte à deux cases, soit si $N \approx N_A$ un rapport de l'ordre de 10^{-12} . Ce qui signifie que la mesure à l'équilibre donnera toujours la valeur associée à la configuration la plus probable, non discernable de celle que l'on obtient par la moyenne sur les configurations.

On peut donc prévoir le résultat de la mesure à l'équilibre d'une variable interne par des arguments statistiques: N étant très grand, la dispersion des prévisions est négligeable devant les incertitudes de mesure.

I.2. Calculs de variation d'entropie pour le gaz parfait

On utilise la formule de S , donc la statistique. On verra plus tard comment la thermodynamique permet de faire des calculs plus généraux en utilisant le fait que l'entropie est une fonction d'état.

I.2.a. Entropie de mélange



Les gaz sont différents: on ne sait pas distinguer entre elles les molécules de 1, ni entre elles les molécules de 2, mais on sait distinguer 1 et 2.

Etat d'équilibre a

compartiments séparés, $S_a = S_{1a} + S_{2a}$, volumes égaux $V_1 = V_2 = V / 2$.

De plus, on suppose $N_1 = N_2 = N / 2$ et

$U_1 = U_2 = U / 2$ (autrement dit, P et T sont identiques dans les deux compartiments)

Etat d'équilibre b

on a enlevé la paroi. Entropie $S_b = S_{1b} + S_{2b}$. Volume V

$$N = N_1 + N_2, N_1 = N_2 = N / 2$$

$$U = U_1 + U_2, U_1 = U_2 = U / 2$$

$$S_a = N_1 k \left[\text{Log} \frac{V_1}{N_1} + A_1 \right] + N_2 k \left[\text{Log} \frac{V_2}{N_2} + A_2 \right] = Nk \left[\text{Log} \frac{V}{N} + \frac{A_1 + A_2}{2} \right]$$

$$S_b = N_1 k \left[\text{Log} \frac{V}{N_1} + A_1 \right] + N_2 k \left[\text{Log} \frac{V}{N_2} + A_2 \right] = Nk \left[\text{Log} \frac{2V}{N} + \frac{A_1 + A_2}{2} \right]$$

$$S_b - S_a = \Delta S = Nk \text{Log} 2$$

Si les gaz sont identiques, le calcul est le même pour S_a , avec $A_1 = A_2$, mais différent pour S_b , car on a maintenant un seul gaz de N atomes dans V. Dans ce cas:

$$S_a = S_b = Nk \left[\text{Log} \frac{V}{N} + A \right]$$

Il n'y a pas d'entropie de mélange dans ce cas. Comme les atomes de même nature sont indiscernables, une vraie paroi définit une configuration. Dans l'exemple considéré, l'état a correspond, pour un gaz unique, à la configuration la plus probable. Donc $S_a = S_b$. Ce n'est évidemment pas le cas si les gaz sont différents.

I.2.b. Détente dans le vide

C'est le cas $N_2 = 0, U_2 = 0$. On suppose $V_1 = V_2 = V / 2$.

$$S_a = N_1 k \left[\text{Log} \frac{V_1}{N_1} + A_1 \right] = N_1 k \left[\text{Log} \frac{V}{2N_1} + A_1 \right]$$

$$S_b = N_1 k \left[\text{Log} \frac{V}{N_1} + A_1 \right]$$

$$\Delta S = N_1 k \text{Log} 2$$

On remarquera que le mélange de deux gaz parfaits est, pour chacun d'eux, une détente dans le vide.

I.3. Irréversibilité

Dans les exemples précédents, on enlève une contrainte dans un système isolé, sans modifier les variables U , V , N . Cela signifie qu'on regarde l'évolution spontanée du système à partir d'un état initial. L'entropie augmente si la configuration du système définie par la contrainte n'était pas la configuration la plus probable. Les conditions initiales ne correspondaient donc pas à l'équilibre du système sans contrainte. Sinon, l'entropie reste constante. Le système était donc initialement à l'équilibre.

Dans les transformations entre deux états d'équilibre que l'on aura à considérer, où les variables d'état sont modifiées, donc également la configuration la plus probable, la réversibilité correspond au cas où le système "suit" cette configuration. C'est ce que signifie du point de vue statistique le fait qu'une transformation réversible est une "succession d'états d'équilibre". On rappelle que, les états initial et final étant définis, la variation des fonctions d'état, dont l'entropie, ne dépend pas de la nature, réversible ou non, de la transformation.

Une transformation adiabatique réversible est isentropique. Dans une telle transformation, les microétats du système sont modifiés, mais pas leur nombre Ω .

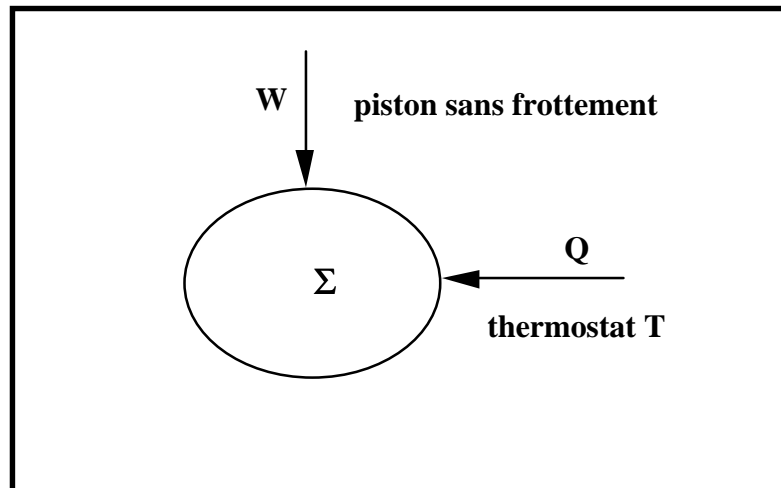
II. Exemple de raisonnement: machines dithermes

II.1. Fonctions d'état

Pour un état d'équilibre donné, les fonctions d'état sont définies. Leur variation entre deux états d'équilibre ne dépend pas du chemin suivi, réversible ou non. Leur variation est donc nulle sur un cycle.

II.2. Cycle monotherme

On raisonne sur les "sources" idéales, thermostat et piston sans frottement.



Le système total est isolé. On repère ses propriétés par l'indice 0.

Le système Σ , lié à un piston qui lui fournit le travail W , et à un thermostat à température T qui lui fournit Q , décrit un cycle, donc, si l'on note U et S respectivement l'énergie et l'entropie de Σ , pour le système décrivant un cycle, $\Delta U = 0$ et $\Delta S = 0$.

Le piston est un système mécanique, son entropie est nulle (on peut dire aussi qu'elle ne varie pas).

Le thermostat est un grand système, pour lequel les transformations sont réversibles. Donc:

$$\Delta S (\text{piston}) = 0 \qquad \Delta S (\text{thermostat}) = Q(\text{reçu par le thermostat}) / T = - Q/T$$

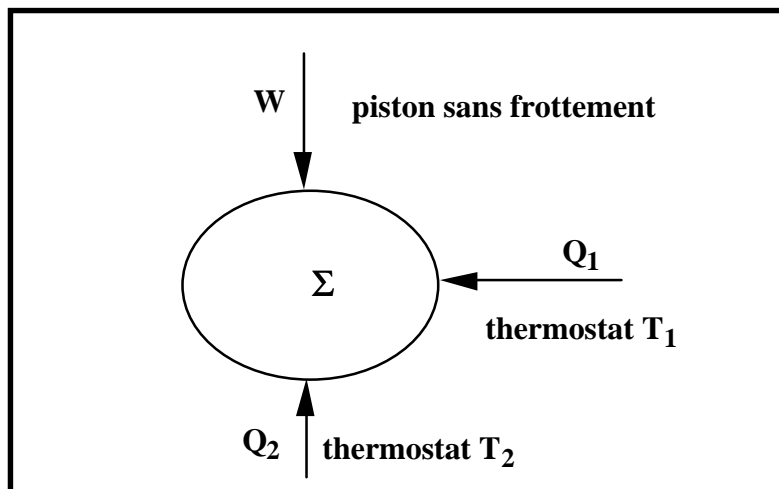
$$\Delta S_0 = \Delta S - Q/T \geq 0 \quad \text{pour le système total, donc } Q \leq 0$$

$$\Delta U = W + Q = 0 \qquad \text{donc } W \geq 0$$

Un cycle monotherme reçoit un travail positif, il fournit donc un travail négatif. Pour obtenir d'un système décrivant des cycles un travail positif, il est nécessaire de prendre un cycle diatherme (ce n'est pas suffisant). On dit alors que le cycle est moteur. Un cycle monotherme n'est jamais moteur.

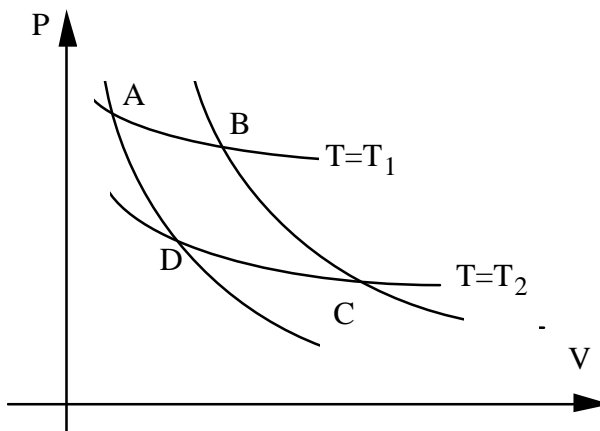
Noter que T est la température du thermostat, en générale différente de celle du système, sauf à l'équilibre. Dans la suite, on notera souvent T_{th} la température du thermostat.

II.3. Cycle ditherme



cycle ditherme $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$ cycle réversible: $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

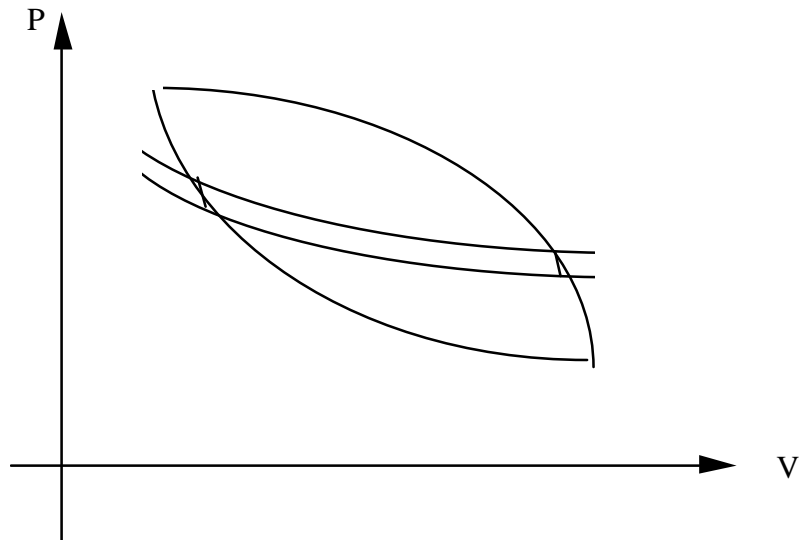
Cycle de Carnot réversible d'un gaz parfait



Le cycle étant réversible, on peut le représenter dans le diagramme (P, V). Il est constitué de deux adiabatiques (AD et BC) et de deux isothermes à T_1 et T_2 , avec $T_1 > T_2$, ce qui est nécessaire pour avoir un cycle moteur: le cycle est parcouru dans le sens ABCD, $W = \oint - PdV$ est < 0 , le cycle est bien moteur.

II.4. Remarque

On peut paver un cycle réversible quelconque de cycles de Carnot réversibles élémentaires (il vaut mieux éviter les zones de pente positive pour la plausibilité de l'hypothèse de réversibilité...)



Pour chaque cycle élémentaire, $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$. Le bilan global sur tous les cycles conduit à:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

quel que soit le cycle de départ, ce qui exprime bien que $\frac{\delta Q}{T}$ est une différentielle totale.

Dans cette intégrale, T est à tout instant égale à la température du système.

COURS VII. Second principe

I. Rappels

I.1. Quelques commentaires

Fondamentalement, le contenu du second principe est que pour un système isolé, l'entropie de configuration de toute variable interne est maximale à l'équilibre. On a vu que ce critère permet de prévoir l'évolution d'un système isolé à partir d'un état initial donné, que l'on peut du point de vue statistique interpréter comme une configuration particulière du système.

$$\Delta S_0 \geq 0$$

L'égalité correspond au cas où le système reste dans la configuration la plus probable, donc à l'équilibre. Cela n'empêche pas les échanges à l'intérieur du système, mais ils doivent être réversibles. On peut donc considérer des transformations à l'intérieur d'un système isolé, et c'est ce que l'on fera systématiquement dans la suite.

I.2. Principe du travail maximum

L'idée est de faire travailler un système Σ lié à un piston et à un thermostat à la température T_{th} . On sait bien que les cycles monothermes ne sont pas moteurs. On considère donc deux états d'équilibre différents 1 et 2. Donc U_1, U_2, S_1, S_2 , sont connus. Ce que l'on ne connaît pas, c'est, dans $U_2 - U_1$, la part relative de W et Q . On veut que $-W$ soit maximum.

$$U_2 - U_1 = W + Q \qquad S_2 - S_1 \geq Q / T_{th}$$

$$-W = Q - (U_2 - U_1) \leq T_{th} (S_2 - S_1) - (U_2 - U_1)$$

Le travail maximum correspond à une transformation réversible et s'écrit:

$$(-W)_{max} = T_{th} (S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) = -\Delta [U - T_{th}S]$$

Comme la transformation est réversible, la température T du système est définie et égale à T_{th} .

La fonction $U - T_{th}S$ s'identifie, en cas de réversibilité, à la fonction d'état $F = U - TS$ que l'on appelle énergie libre. On voit pourquoi.

II. Relations thermodynamiques

II.1. Relations de Maxwell

Elles résultent de la relation $\delta Q = T dS$, valable pour des transformations infinitésimales réversibles. En écrivant l'égalité des dérivées secondes croisées dans dU , dH et dF , on obtient:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

II.2. Autres relations

En jouant sur les diverses expressions de δQ , on pourra montrer:

$$1 = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

Application: C_V ne dépend pas de V le long d'un isotherme de van der Waals.

II.3. Troisième principe, principe de Nernst

L'entropie de tous les corps à l'état cristallin s'annule avec la température. (la précision de "l'état cristallin" exclut les systèmes bloqués hors d'équilibre comme les verres, et le cas de l'hélium superfluide). On peut alors en principe calculer explicitement par intégration la valeur de S pour un système donné. En termes de statistique, dire que $S = 0$ signifie qu'un système n'a qu'un seul microétat à température nulle. En fait, la mécanique quantique nous indique que le système est alors dans son état fondamental. Cet état peut être p fois dégénéré, mais $p \ll \ll N_A$.

III. Application: rayonnement du corps noir

III.1. Rayonnement thermique

Dans un système dense, il y a un couplage fort de tous les niveaux d'énergie, le spectre d'émission (et d'absorption) ne dépend plus de la nature chimique du système, mais seulement de la température. Ce spectre est étudié en cours de Mécanique quantique. Ici, nous allons

considérer la thermodynamique du gaz de photons correspondant à un tel spectre d'émission. C'est un gaz un peu particulier: la masse m des photons est nulle, leur nombre N n'est pas fixé, et il n'y a pas de distribution du module de la vitesse, qui est égal à C pour tous les photons.

II.1.a. Photons de fréquence ν donnée

Il y a n photons par unité de volume, l'énergie par photon est $h\nu$, l'impulsion $p = h\nu / C$, la densité d'énergie est $nh\nu$. Le calcul de la pression est analogue à celui du gaz parfait, mis à part la distribution du module de la vitesse. On note θ l'angle d'incidence sur la paroi $x = 0$ (angle avec l'axe x).

Impulsion transférée pendant Δt à une surface S de paroi Δp :

$$\Delta p = (S \Delta t) n h \nu \int_{\theta=0}^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{1}{3} (S \Delta t) n h \nu$$

$$P = \frac{n h \nu}{3} = \frac{u_\nu}{3}$$

Ce résultat diffère de celui obtenu pour un gaz parfait par le coefficient (1/3 au lieu de 2/3)

$$P = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \overline{\epsilon_c}$$

II.1.b. Somme sur les fréquences

Les contributions sont additives. Il vient:

$$P = \frac{u}{3} = \frac{U}{3V} \quad \text{ou encore} \quad PV = \frac{U}{3}$$

Pour le corps noir, u ne dépend que de T . Donc $U = u(T) V$

III.2. Fonctions d'état

On utilise les expressions de 1

$$1 = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

pour obtenir la relation différentielle $\frac{du}{u} = 4\frac{dT}{T}$, qui conduit à $u = aT^4$, relation de Stefan.

On en tire:

$$U = aVT^4 \qquad S = (4/3) aVT^3 \qquad F = -(1/3) aVT^4 \qquad G = 0$$

où G , fonction enthalpie libre est définie par $G = F + PV = H - TS$

Le résultat $G = 0$ est remarquable. Il est à rapprocher du fait que le nombre N de photons n'est pas fixé. On n'en dira pas plus ici.

COURS VIII. Distribution canonique

I. Rappel sur la distribution microcanonique

I.1. Ensemble microcanonique

C'est l'ensemble statistique du système isolé à l'équilibre, le seul qu'on sache traiter directement par la statistique puisque les microétats sont équiprobables. Ceci étant, on a vu qu'il était possible de s'intéresser à ce qui se passe à l'intérieur et de discuter les propriétés d'une partie Σ d'un système isolé que l'on notera Σ_0 .

Les raisonnements se font sur l'entropie de configuration $S_0(x)$ du système isolé lorsque l'on considère une variable interne x . On se rappelle que $S_{0\max}(x)$ peut être confondu avec S_0 .

I.2. Relation avec la thermodynamique classique

Elle a été faite dans le cas du gaz parfait.

Evolution spontanée du système isolé à partir d'un état initial: $\Delta S_0 \geq 0$ (on enlève une contrainte interne). L'égalité correspond à la réversibilité.

Relation avec les variables du premier principe: le système Σ est lié à un piston sans frottement (qui fournit W), et à un thermostat à température T_{th} (qui fournit Q), le tout constituant Σ_0 .

$\Delta S_0 \geq 0$ conduit à $\Delta S \geq Q / T_{\text{th}}$ avec égalité pour une transformation réversible. En pratique, on travaillera souvent sur des variations infinitésimales: $dS \geq \delta Q / T_{\text{th}}$, et, en cas de réversibilité, $dS = \delta Q / T$, car la température du système est alors égale à celle du thermostat.

I.3. Cas particulier

On suppose que Σ_0 est constitué d'un système Σ relié seulement à un thermostat. Alors $W = 0$ et on a immédiatement, pour l'évolution spontanée de l'ensemble: $\Delta S \geq Q / T_{\text{th}}$, avec $Q = \Delta U$, donc finalement: $\Delta U - T_{\text{th}} \Delta S \leq 0$. Le critère d'évolution spontanée correspond à:

$$\Delta (U - T_{\text{th}} S) \leq 0$$

où T_{th} n'est en général pas la température du système. Donc $U - T_{\text{th}} S$ n'est pas une fonction d'état de Σ .

II. Distribution canonique

II.1. Ensemble canonique

C'est l'ensemble statistique du système en équilibre avec un thermostat. Comme il y a équilibre, la température du système est celle du thermostat, elle est imposée. Il y a échange d'énergie avec le thermostat, l'ensemble constitue Σ_0 . Il n'y a pas échange d'énergie mécanique ni échange de particules avec le thermostat. Les variables définissant Σ sont donc:

$$T, V, N$$

II.2. Propriétés statistiques de Σ à l'équilibre

A l'équilibre

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S_{\text{th}}}{\partial U_{\text{th}}}\right) = \frac{1}{T_{\text{th}}} = \frac{1}{T}$$

On s'intéresse aux valeurs possibles E_j de l'énergie du système Σ . On a noté U la valeur d'équilibre qui est la moyenne des E_j . L'énergie du système Σ est une variable interne du système Σ_0 et définit une configuration de ce système d'entropie $S_0(E_j)$.

$$S_0(E_j) = S(E_j) + S_{\text{th}}(E_0 - E_j)$$

Le thermostat est une source, dont l'énergie doit être très supérieure à celle du système Σ . On développe $S_{\text{th}}(E_0 - E_j)$ en:

$$S_{\text{th}}(U_0 - E_j) \cong S_{\text{th}}(U_0) - E_j \left(\frac{\partial S_{\text{th}}}{\partial U_{\text{th}}}\right)_{U_{\text{th}}=U_0} = S_{\text{th}}(U_0) - \frac{E_j}{T}$$

d'où la probabilité de l'énergie E_j

$$P(E_j) = \frac{\Omega_0(E_j)}{\sum_{E_j} \Omega_0(E_j)} = \frac{\Omega(E_j) e^{-\frac{E_j}{kT}}}{\sum_{E_j} \Omega(E_j) e^{-\frac{E_j}{kT}}} \quad \text{avec} \quad \Omega(E_j) = e^{\frac{S(E_j)}{k}}$$

$\Omega(E_j)$ est le nombre de microétats de Σ ayant l'énergie E_j . En effet, lorsque E_j est donné, on sait raisonner sur Σ qui est isolé. On peut dire que l'état d'énergie E_j est $\Omega(E_j)$ fois dégénéré. La probabilité d'un microétat de Σ ayant l'énergie E_j est P_j . On notera par convention \sum_{E_j} la

somme sur les énergies et $\sum_{\{j\}}$ la somme sur les microétats.

$$P_j = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{\sum_{E_j} \Omega(E_j) e^{-\frac{E_j}{kT}}} = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{\sum_{\{j\}} e^{-\frac{E_j}{kT}}}$$

On voit que les microétats de Σ ne sont pas équiprobables, leur probabilité dépend de leur énergie. Le dénominateur, qui joue ici le rôle que jouait Ω en microcanonique, s'appelle fonction de partition et est noté Z . Nous ne l'utiliserons cette année que comme intermédiaire de calcul et notation commode.

$$Z \equiv \sum_{E_j} \Omega(E_j) e^{-\frac{E_j}{kT}} = \sum_{\{j\}} e^{-\frac{E_j}{kT}}$$

II.3. Formules utiles et remarques

On note souvent $\beta = 1/kT$. L'énergie moyenne U de Σ s'écrit:

$$U \equiv \frac{1}{Z} \sum_{E_j} E_j \Omega(E_j) e^{-\frac{E_j}{kT}} = \frac{1}{Z} \sum_{\{j\}} E_j e^{-\frac{E_j}{kT}} = \frac{1}{Z} \sum_{\{j\}} E_j e^{-\beta E_j} = -\frac{\partial \text{Log } Z}{\partial \beta}$$

Si le système Σ est constitué de N systèmes élémentaires identiques, on peut considérer qu'à l'équilibre chacun de ces systèmes est directement couplé au thermostat. Ils apparaissent comme indépendants. Il y a factorisation de Z , $Z = z^N$ si les systèmes sont discernables, et on divise par $N!$ dans le cas contraire. En fait, beaucoup des problèmes rencontrés cette année seront de ce type, et on travaillera alors sur un système élémentaire.

II.4. Relation avec la thermodynamique

Pour les grands systèmes, on identifie valeur moyenne et valeur la plus probable.

$$\text{Log}Z \approx \text{Log} (\text{terme le plus probable}) = \text{Log} [\Omega(U) \exp -(\beta U)]$$

ce qui conduit à $k \text{Log}Z \approx S - U / T$, soit, en introduisant $F = U - T S$

$$F = -k \text{Log}Z$$

Si l'on souhaite revenir aux microétats, il vient:

$$F = -k \text{Log} \left[\sum_{E_j} \Omega(E_j) e^{-\frac{E_j}{kT}} \right] = -k \text{Log} \left[\sum_{\{j\}} e^{-\frac{E_j}{kT}} \right]$$

$$P_j = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{\sum_{\{j\}} e^{-\frac{E_j}{kT}}} \quad \text{on voit que} \quad S = -k \sum_{\{j\}} P_j \text{Log}P_j$$

Du point de vue thermodynamique, le système lié à un thermostat évolue spontanément en minimisant la fonction $U - T_{th} S$. A l'équilibre, cette fonction devient la fonction d'état $F = U - TS$ qui est obtenue explicitement dans l'analyse statistique.

On remarquera que pour le système isolé on sait calculer S , qui apparaît comme fonction de U, V, N . Les autres grandeurs s'en déduisent.

Pour le système en équilibre avec un thermostat, on sait calculer F qui est fonction de T, V, N . Les autres grandeurs, dont S et U , s'en déduisent:

$$dF = -S dT - P dV + \mu dN$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_V$$