

*PHYSIQUE STATISTIQUE
ET
THERMODYNAMIQUE*

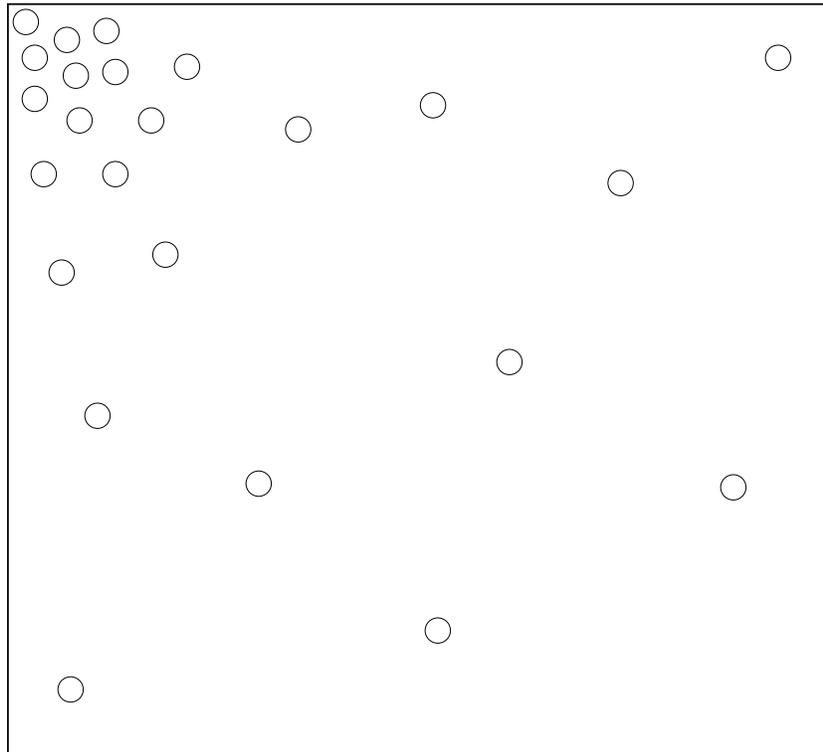


Table des matières

1	Éléments fondamentaux	1
1.1	Introduction	1
1.2	Agitation thermique	2
1.3	Gaz parfaits	5
1.4	Libre parcours moyen	6
1.5	Premier principe	12
1.6	Transferts d'énergie	13
1.6.1	Collisions élastiques	13
1.6.2	Rayonnement. Collisions inélastiques	17
1.6.3	Densité énergétique	20
1.7	Phénomènes irréversibles	22
2	Deuxième principe	27
2.1	Introduction	27
2.2	Espace des phases. Microétats et macroétats	27
2.3	Postulat fondamental	32
2.4	Comptage des microétats	36
2.5	Deuxième principe	42
2.6	Entropie	44
3	Fonction de partition	47
3.1	Introduction	47
3.2	Macroétat d'équilibre	47
3.3	Multiplicateurs de Lagrange	49
3.4	Fonction de partition	53

3.5	Valeurs moyennes	55
3.6	Température	57
3.7	Exemples	61
3.8	Paramagnétisme	64
4	Pression et équation d'état	75
4.1	Pression	75
4.2	Équation d'état	85
4.3	Entropie	90
5	Fonction de distribution	97
5.1	Introduction	97
5.2	Fonction de distribution	98
5.3	Valeurs moyennes	101
5.4	Vérification expérimentale	109
5.5	Équipartition de l'énergie	113
5.6	Équation barométrique	118
6	Transformations des systèmes	127
6.1	Introduction	127
6.2	Transformations réversibles	127
6.3	Transformations irréversibles	131
6.4	Transformations isothermes	134
6.5	Transformations adiabatiques	136
6.6	Transformations cycliques	140
6.7	Coefficients calorimétriques	144
7	Identité thermodynamique	151
7.1	Introduction	151
7.2	Conditions de l'équilibre	152
7.3	Mélange de gaz parfaits	156
7.4	Potentiels thermodynamiques	163
7.5	Potentiel chimique	165
7.6	Sources de chaleur	175

8	Machines thermiques	183
8.1	Principe des machines thermiques	183
8.2	Cycle de Carnot	186
8.3	Machines frigorifiques	190

Chapitre 1

Éléments fondamentaux de la thermodynamique

1.1 Introduction

La thermodynamique étudie les propriétés des systèmes macroscopiques de la matière, tels que gaz, liquides, solides. Historiquement, la thermodynamique classique, qui s'est notamment développée au cours des 18^e et 19^e siècles, a essayé de mettre en évidence, à partir d'études expérimentales, des lois empiriques et éventuellement certains principes généraux. Mais dès le milieu du 19^e siècle, la nécessité de décrire la matière macroscopique à partir de constituants corpusculaires microscopiques semblait s'imposer. La théorie cinétique des gaz, développée par Maxwell (1859) est un premier pas dans ce sens. La méthode générale qui décrit les systèmes macroscopiques à partir de constituants microscopiques est celle de la physique statistique. Elle essaie de donner une explication rationnelle des lois des systèmes macroscopiques en analysant les propriétés de leurs constituants microscopiques. La physique statistique fut développée par Boltzmann (1872) et Gibbs (1900). La confirmation définitive du bien-fondé de l'approche statistique de la thermodynamique ne fut acquise qu'au début du 20^e siècle après les observations expérimentales prouvant l'existence des atomes et des électrons. De par sa généralité, la physique statistique a aujourd'hui de nombreux domaines d'applications ; on peut citer la physique de la matière condensée, la physique des plasmas, la physique nucléaire, l'astrophysique, la mécanique quantique, etc.. Dans ce cours, nous présenterons les fondements de la physique statis-

tique et ses applications à la thermodynamique classique. Notre présentation utilisera la formulation développée par Boltzmann.

1.2 Variables d'état. Agitation thermique.

Température

La densité des constituants microscopiques (molécules, atomes, ions, électrons, etc.) d'un échantillon macroscopique de matière est extrêmement élevée en comparaison de l'unité. Un ordre de grandeur est donné par le *nombre d'Avogadro* $N_{Av.}$, qui représente le nombre d'atomes contenu dans une mole ou 1 atome-gramme de matière (22,4 l de gaz dans les conditions normales, 1 g d'hydrogène ^1H , 12 g de carbone ^{12}C , etc.) :

$$N_{Av.} = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}. \quad (1.1)$$

Il est donc pratiquement impossible de décrire les propriétés et l'évolution d'un système macroscopique à partir de l'évolution individuelle de ses constituants microscopiques : sur le plan mathématique, on devrait résoudre des équations dont le nombre serait au moins égal au nombre d'Avogadro, et sur le plan expérimental, on devrait suivre à chaque instant les déplacements simultanés de $N_{Av.}$ particules et ceci sans les confondre. La physique statistique, en abandonnant toute référence à l'identité individuelle des particules, essaie de déterminer *la distribution du nombre des particules* suivant les états possibles permis dans le système. En particulier, elle conduit à une *description globale* du système macroscopique, à partir des *valeurs moyennes* de quantités physiques observables ou mesurables.

Le nombre des variables qui permettent une description globale du système macroscopique est en général fini. Ces variables sont appelées *variables d'état*. Ainsi, l'énergie totale du système, le volume, la densité, la pression, la température, etc., font partie des variables d'état usuelles.

On dit que le système macroscopique est en *équilibre* lorsque toutes les variables d'état le décrivant restent constantes au cours du temps. Dans une telle situation, le système macroscopique apparaît immobile et aucun mouvement d'écoulement global interne n'est perceptible. Toutefois, une observation détaillée du système au niveau microscopique montre que ses constituants microscopiques ne sont pas immobiles et ont un mouvement continu

désordonné ou chaotique. Dans les fluides (gaz et liquides), ce mouvement envahit tout le volume occupé par le fluide. Dans les solides il est fait d'oscillations autour des positions d'équilibre des molécules. Ce mouvement des molécules et des atomes est appelé *agitation thermique*.

Il est naturel de mesurer le degré d'agitation thermique du fluide ou du solide par la valeur moyenne de l'énergie cinétique des atomes. Celle-ci est donnée par la somme des énergies cinétiques individuelles divisée par le nombre total N des particules. Nous considérons ici un gaz monoatomique, dont les molécules ou les atomes n'ont pas de mouvement interne de rotation et de vibration. Dans ce cas, l'énergie cinétique se réduit à celle du mouvement des centres d'inertie des atomes. L'énergie cinétique totale est ainsi :

$$E_{cT} = \sum_{i=1}^N E_{ci}, \quad E_{ci} = \frac{1}{2} m \mathbf{v}_i^2. \quad (1.2)$$

La valeur moyenne de l'énergie cinétique par particule est :

$$\begin{aligned} \overline{E}_c &\equiv \langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle \mathbf{v}^2 \rangle = \frac{E_{cT}}{N} \\ &\equiv \frac{1}{2} m (v^*)^2, \end{aligned} \quad (1.3)$$

où v^* représente une valeur moyenne (en module) de la vitesse d'agitation thermique correspondante.

Historiquement, la *température* a été introduite pour décrire quantitativement la sensation de chaleur ou de froid qu'on éprouve au toucher des corps. En physique statistique, la température est introduite pour décrire le degré d'agitation thermique des molécules de ce corps. Par conséquent, elle devrait être une fonction croissante de l'énergie cinétique moyenne qu'on vient de calculer. On définit la *température absolue* par la relation suivante :

$$\overline{E}_c = \frac{3}{2} kT, \quad (1.4)$$

où k est une constante universelle, appelée *constante de Boltzmann*. Le facteur multiplicatif 3 devant T est relié aux trois degrés de liberté de l'atome dans son mouvement le long des axes Ox , Oy et Oz dans l'espace. T est mesurée en kelvin, noté K. La valeur numérique de la constante de Boltzmann, exprimée en joule par kelvin, est :

$$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}. \quad (1.5)$$

La relation de la température absolue T avec la température Celsius t est :

$$T = 273,15 + t. \quad (1.6)$$

Ainsi $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ est égal à $273,15\text{ K}$. Comme l'énergie cinétique est une quantité positive ou nulle, l'énergie cinétique moyenne \overline{E}_c est nécessairement positive ou nulle. Il en est de même de la température absolue :

$$\overline{E}_c \geq 0 \Rightarrow T \geq 0. \quad (1.7)$$

A titre d'exemple, calculons la vitesse moyenne d'agitation thermique des atomes d'argon (A) à la température normale ($T = 273\text{ K}$). D'après les Éqs. (1.3)-(1.4), elle est donnée par la formule :

$$v^* = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (1.8)$$

La masse de l'atome d'argon est donné par $m = M_{at}/N_{Av.}$, où $M_{at} = 40 \times 10^{-3}\text{ kg}$ est la masse d'un atome-gramme. On trouve $v^* = 412\text{ m s}^{-1}$, ce qui donne une idée de l'ordre de grandeur des vitesses très élevées des atomes en agitation thermique.

Considérons maintenant un système isolé en équilibre, constitué d'un gaz de masse totale M , occupant le volume V d'un récipient et contenant N molécules avec une énergie cinétique totale E_{cT} . Le système étant isolé de toute influence extérieure (généralement ceci est une approximation) et le volume V étant suffisamment grand (les effets de bord du récipient deviennent alors négligeables) toutes les directions spatiales doivent être équivalentes (isotropie de l'espace) et tous les points de l'espace occupé par le gaz doivent aussi être équivalents (homogénéité de l'espace) dans l'état d'équilibre. En particulier, la densité des particules doit être la même partout dans le gaz (densité uniforme) et égale à $n = N/V$. On en déduit aussi l'uniformité de la masse spécifique : $\rho = M/V$. De même, la température doit être la même partout dans le gaz. Si elle était différente d'une partie (macroscopique) à l'autre du gaz, ceci signifierait que l'énergie cinétique moyenne y est aussi différente, ce qui impliquerait l'existence de différences entre les vitesses quadratiques moyennes, ce qui à son tour provoquerait l'apparition de courants macroscopiques et des phénomènes d'écoulement global, qui ne devraient pas se produire dans un état d'équilibre. Supposons alors qu'on divise (mentalement ou par une procédure expérimentale appropriée) le volume V en deux volumes distincts, V_1 et V_2 ($V_1 + V_2 = V$), sans modifier les conditions d'équilibre précédentes dans chacune des parties. Dans ce

cas, la densité des particules reste la même dans les deux sous-systèmes, $n_1 = n_2 = n$, ainsi que la masse spécifique, $\rho_1 = \rho_2 = \rho$, et la température, $T_1 = T_2 = T$. En ce qui concerne le nombre des particules, la masse et l'énergie cinétique, on en déduit les relations suivantes : $N_1 = nV_1$, $N_2 = nV_2$, $N_1 + N_2 = N$, $M_1 = \rho V_1$, $M_2 = \rho V_2$, $M_1 + M_2 = M$, $E_{cT_1} = \frac{3}{2}N_1kT$, $E_{cT_2} = \frac{3}{2}N_2kT$, $E_{cT_1} + E_{cT_2} = E_{cT}$. Contrairement à la densité, la masse spécifique et la température, ces grandeurs apparaissent comme des quantités additives lorsqu'on juxtapose ou associe deux systèmes d'un même gaz dans des conditions d'équilibre similaires.

Plus généralement, lorsqu'on modifie le volume d'un gaz par un facteur multiplicatif λ , tout en maintenant les mêmes conditions d'équilibre, on a les transformations suivantes pour les diverses grandeurs rencontrées plus haut :

$$\begin{aligned} V &\rightarrow \lambda V \Rightarrow \\ n &\rightarrow n, \quad \rho \rightarrow \rho, \quad T \rightarrow T, \\ N &\rightarrow \lambda N, \quad M \rightarrow \lambda M, \quad E_{cT} \rightarrow \lambda E_{cT}. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Les grandeurs, telles que la densité, la masse spécifique et la température, qui ne sont pas modifiées par cette transformation, sont appelées grandeurs *intensives*. Les grandeurs, telles que le nombre des particules, la masse totale et l'énergie cinétique totale, qui sont modifiées proportionnellement au volume, sont appelées grandeurs *extensives*. Il est évident que les valeurs moyennes par particule de grandeurs extensives sont des grandeurs intensives. Il est souvent plus intéressant de décrire les propriétés physiques d'un système en équilibre par des grandeurs intensives, car elles ne dépendent pas de la valeur particulière du volume total occupé par le système, ou de la quantité de matière totale présente.

1.3 Approximation des gaz parfaits

Les molécules ou les atomes des gaz ont des interactions mutuelles, qui résultent généralement des forces électromagnétiques que les particules exercent les unes sur les autres. En général, ces forces s'annulent rapidement lorsque la distance entre les particules augmente suffisamment. Certaines de ces forces peuvent être modélisées par une représentation des particules en sphères de rayon non nul, l'interaction se produisant

uniquement par contact des sphères. Ces interactions influent sur le mouvement des particules. Pour tenir compte de leur effet au niveau théorique, il faut introduire, dans l'évaluation de l'énergie totale du système, les énergies potentielles qu'elles créent.

Dans les conditions où le gaz est assez dilué (par exemple, avec des densités correspondant au nombre d'Avogadro, $n \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), les distances mutuelles moyennes entre les particules restent relativement grandes (de l'ordre de 10^{-7} cm) en comparaison aux distances moyennes typiques des interactions (de l'ordre de $10^{-10} - 10^{-8} \text{ cm}$); les énergies potentielles d'interaction correspondantes restent alors assez faibles devant les énergies cinétiques moyennes des particules aux températures ordinaires. L'approximation des gaz parfaits consiste à négliger, dans ces circonstances, les interactions mutuelles des particules et à traiter celles-ci comme des particules libres.

A l'équilibre, l'énergie totale du système, qui est appelée aussi *énergie interne*, notée U , devient égale à l'énergie cinétique totale du gaz :

$$U = E_{cT} = \sum_{i=1}^N E_{ci}(\mathbf{v}_i). \quad (1.10)$$

Lorsque le gaz n'est pas isolé, étant placé dans le champ d'une force extérieure (pesanteur, champ électrique, etc.), chaque particule acquiert une énergie potentielle $E_{pi}(\mathbf{r}_i)$, dépendant généralement de sa position, qui s'ajoute à son énergie cinétique. L'énergie mécanique d'une particule sera :

$$E_i = E_{ci}(\mathbf{v}_i) + E_{pi}(\mathbf{r}_i), \quad (1.11)$$

et l'énergie interne du système à l'équilibre sera égale à la somme des énergies individuelles :

$$U = E_{cT} + E_{pT} = \sum_{i=1}^N E_i = \sum_{i=1}^N (E_{ci}(\mathbf{v}_i) + E_{pi}(\mathbf{r}_i)). \quad (1.12)$$

L'approximation des gaz parfaits, lorsque les conditions physiques du problème la justifient, permet de simplifier considérablement l'étude théorique des propriétés thermodynamiques des systèmes. On peut améliorer l'approximation en traitant dans une seconde étape les interactions mutuelles comme une perturbation.

1.4 Libre parcours moyen

Pour tenir compte d'une façon approchée de l'effet des interactions entre les atomes ou les molécules, on peut modéliser ceux-ci par des sphères dures de rayon non nul. Ainsi,

au cours de leur mouvement les atomes auront une probabilité non nulle d'entrer en collision. L'effet de la collision est de faire dévier les atomes de leur trajectoire initiale. Dans ce modèle, les atomes décrivent des trajectoires linéaires libres entre deux collisions successives. La distance moyenne parcourue par un atome entre deux collisions successives est appelée *libre parcours moyen*. Il est évident que celui-ci dépend essentiellement du rayon de la sphère représentative des atomes : plus le rayon est grand, plus la probabilité de collision augmente et le libre parcours moyen diminue.

On peut évaluer le libre parcours moyen par des considérations élémentaires. Plaçons-nous dans le cas le plus simple d'un gaz constitué d'un seul type d'atomes (ou de molécules). On désigne par a le rayon de la sphère correspondante. Considérons le processus de collision de deux atomes. Soit \mathbf{v} leur vitesse relative. En se plaçant dans le référentiel où l'un des atomes est au repos, l'autre atome s'approche du premier avec la vitesse \mathbf{v} (voir Fig. 1.1).

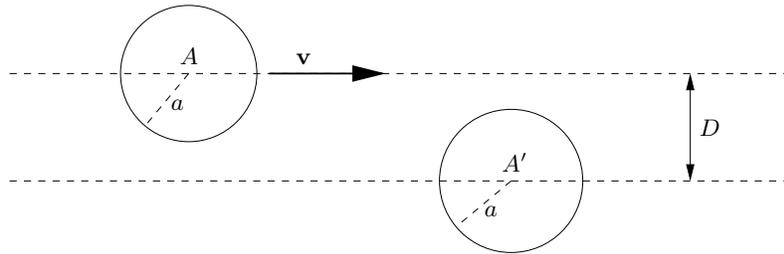


FIG. 1.1 – Collision de deux atomes.

Traçons des axes parallèles à \mathbf{v} passant par les centres respectifs A et A' des deux atomes. Soit D la distance entre ces deux axes. Il est clair que pour qu'il y ait collision, il faut d'abord que \mathbf{v} soit dirigé de l'atome mobile vers l'atome fixe (dans le référentiel où ce dernier est fixe), autrement dit que les deux atomes se rapprochent l'un de l'autre, et d'autre part que la distance D soit inférieure à la somme des rayons des deux sphères :

$$D \leq 2a. \quad (1.13)$$

Ce qui intervient dans le processus de collision, c'est la projection des sphères sur le plan orthogonal à la direction de la vitesse relative \mathbf{v} . Chacune des projections représente un disque de rayon a . Dans le référentiel où l'un des atomes est fixe, on peut représenter le processus de collision par l'approche vers le centre de celui-ci d'un disque de rayon $2a$

avec une vitesse \mathbf{v} , le disque étant orthogonal à \mathbf{v} . Pour qu'il y ait collision, il faut qu'au moment de son passage le disque passe par le centre de l'atome fixe, ce qui équivaut à imposer la condition (1.13). Soit σ l'aire de ce disque. Sa valeur est :

$$\sigma = \pi(2a)^2. \quad (1.14)$$

Cette aire est appelée *section efficace* de collision entre les deux atomes.

Soit n la densité volumique ou concentration des atomes (nombre des atomes par unité de volume). Le produit de n avec un volume donné détermine le nombre des atomes dans ce volume. Le volume moyen $V^{(1)}$ dans lequel il y a un seul atome est donné par l'équation

$$nV^{(1)} = 1, \quad (1.15)$$

ce qui conduit à

$$V^{(1)} = \frac{1}{n}. \quad (1.16)$$

Soit v_r le module de la vitesse relative des deux atomes ($v_r = |\mathbf{v}|$). Le disque d'aire σ [Éq. (1.14)] balaie pendant un temps t un volume cylindrique V_t dont la valeur est :

$$V_t = \sigma v_r t. \quad (1.17)$$

Pour qu'il y ait une collision pendant le temps t , il faut que le volume V_t précédent contienne un atome. D'où, en se référant à l'Éq. (1.16) :

$$V_t = \frac{1}{n}. \quad (1.18)$$

Le temps t correspondant est appelé *temps de libre parcours moyen* et est noté τ . L'inverse de τ représente le *nombre de collisions par unité de temps*. L'Éq. (1.18) s'écrit :

$$\sigma v_r \tau = \frac{1}{n}, \quad (1.19)$$

d'où :

$$\tau = \frac{1}{n\sigma v_r}. \quad (1.20)$$

On voit que le temps de libre parcours moyen est inversement proportionnel à σ . Lorsque σ tend vers zéro (c'est-à-dire lorsque le rayon des sphères tend vers zéro) τ tend vers l'infini ; la probabilité de collision tend alors vers zéro.

Le *libre parcours moyen* est la distance moyenne parcourue par chaque atome entre deux collisions successives dans le référentiel où le récipient enfermant le gaz est fixe. Soit v^* la vitesse moyenne d'un atome dans ce dernier référentiel. Le libre parcours moyen est :

$$\lambda = v^* \tau = \frac{v^*}{v_r} \frac{1}{n\sigma}. \quad (1.21)$$

Le rapport v^*/v_r peut se calculer assez facilement. Soient \mathbf{v}_1 et \mathbf{v}_2 les vitesses vectorielles des deux atomes entrant en collision dans le référentiel où le récipient est fixe. La vitesse relative est :

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2. \quad (1.22)$$

En prenant le carré de cette relation on obtient :

$$\mathbf{v}^2 = \mathbf{v}_1^2 + \mathbf{v}_2^2 - 2\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2. \quad (1.23)$$

En désignant par le symbole $\langle A \rangle$ la valeur moyenne d'une grandeur A (moyennée sur un grand nombre d'atomes à un instant donné ou sur un temps assez long sur un atome), on obtient pour la valeur moyenne de l'équation précédente :

$$\langle \mathbf{v}^2 \rangle = \langle \mathbf{v}_1^2 \rangle + \langle \mathbf{v}_2^2 \rangle - \langle 2\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2 \rangle. \quad (1.24)$$

Or $\langle 2\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2 \rangle$ fait intervenir l'angle formé par les deux vecteurs \mathbf{v}_1 et \mathbf{v}_2 . En supposant que la répartition des atomes est isotrope dans l'espace et qu'il en est de même de la répartition de leurs vitesses, la moyenne de l'angle entre deux vitesses est nulle, aucune direction de la vitesse n'étant privilégiée par rapport à d'autres. Dans ce cas on a $\langle 2\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2 \rangle = 0$. Les atomes étant identiques, on a aussi $\langle \mathbf{v}_1^2 \rangle = \langle \mathbf{v}_2^2 \rangle$. D'où finalement :

$$\langle \mathbf{v}^2 \rangle = 2 \langle \mathbf{v}_1^2 \rangle. \quad (1.25)$$

En identifiant $\langle \mathbf{v}^2 \rangle$ à v_r^2 et $\langle \mathbf{v}_1^2 \rangle$ à $(v^*)^2$, on en déduit :

$$v_r^2 = 2(v^*)^2, \quad (1.26)$$

ou $v_r = \sqrt{2}v^*$. L'expression du libre parcours moyen devient :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}. \quad (1.27)$$

En utilisant l'approximation des gaz parfaits on peut avoir une estimation de la concentration n en fonction de la température et de la pression. L'équation d'état des gaz parfaits s'écrit :

$$PV = NkT, \quad (1.28)$$

où V est le volume du récipient et N le nombre total des atomes (cf. Ch. 4). Or, $n = N/V$, d'où on obtient :

$$P = nkT \quad (1.29)$$

et

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}P\sigma}. \quad (1.30)$$

Dans les conditions usuelles, on a : $T \simeq 300$ K, $P \simeq 1$ atm $\simeq 10^5$ Pa. La portée effective des interactions entre les molécules est de l'ordre de 10^{-10} m, ce qui suggère de prendre $a \simeq 10^{-10}$ m ; on en déduit $\sigma \simeq 12 \times 10^{-20}$ m². On trouve pour le libre parcours moyen $\lambda \simeq 2 \times 10^{-7}$ m. L'équation (1.29) nous permet aussi de calculer la valeur de la concentration n et à partir de l'éq. (1.16) le volume moyen dans lequel se trouve un seul atome. A partir de celui-ci on déduit la distance moyenne d entre deux atomes voisins ; on trouve $d \simeq 10^{-9}$ m. D'autre part, la valeur de la vitesse moyenne d'une molécule monoatomique est calculable à partir de l'Éq. (1.8) ; pour l'argon on a $v^* \simeq 4 \times 10^2$ m s⁻¹. On en déduit la valeur du temps de libre parcours moyen, $\tau = \lambda/v^* \simeq 5 \times 10^{-10}$ s. Le nombre de collisions par seconde est donné par l'inverse de τ ; on trouve $\tau^{-1} \sim 10^9$ collisions par seconde.

D'après les résultats numériques précédents, on voit que le libre parcours moyen est beaucoup plus grand que la portée effective des interactions :

$$\lambda \gg a. \quad (1.31)$$

Il en est de même de la distance moyenne entre deux atomes voisins, qui reste beaucoup plus grande que la portée effective des interactions :

$$d \gg a. \quad (1.32)$$

C'est cette dernière inégalité qui justifie l'utilisation de l'approximation des gaz parfaits, dans laquelle les interactions ou les collisions entre atomes sont négligées, ce qui se produit lorsque le gaz est suffisamment dilué. De même, lorsque le gaz est dilué la concentration n est faible et d'après l'Éq. (1.27) le libre parcours moyen est grand.

On a aussi l'inégalité

$$\lambda \gg d, \quad (1.33)$$

ce qui signifie qu'un atome au cours de son mouvement dépasse une dizaine d'autres d'atomes avant d'avoir une collision avec un autre atome.

Les calculs précédents peuvent aussi s'appliquer au cas plus général où le gaz est un mélange de gaz de types différents. Mais ici certaines complications apparaissent des faits qu'il faut associer à chaque type de molécule un rayon différent et qu'il faut distinguer les types de molécules qui entrent en collision, ce qui fait intervenir à son tour les concentrations des divers types de molécules. Un cas particulier important de cette situation est celui d'un gaz composé d'électrons libres et d'ions ou de molécules. Dans ce cas on peut négliger le rayon des électrons en comparaison du rayon des ions ou des molécules ; les électrons seront ainsi traités comme des particules ponctuelles. D'autre part, les ions ou les molécules étant des objets beaucoup plus massifs que les électrons (deux mille fois plus massifs pour l'atome le plus léger, l'hydrogène), on peut négliger leur vitesse de déplacement devant celle des électrons et les supposer fixes dans l'espace. Dans cette approximation, seuls les électrons ponctuels se déplacent et entrent en collision avec les ions ou les molécules fixes, qui sont représentés comme précédemment par des sphères de rayon a . (Voir Fig. 1.2).

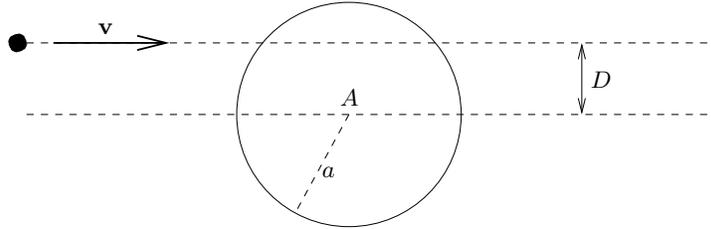


FIG. 1.2 – Collision d'un électron avec un ion ou une molécule.

On peut alors appliquer les relations déjà obtenues précédemment avec quelques modifications. Soit D la distance entre la direction de la vitesse de l'électron et l'axe parallèle passant par le centre de l'ion ; pour qu'il y ait collision, il faut qu'on ait maintenant la condition

$$D \leq a, \quad (1.34)$$

au lieu de l'inégalité (1.13). La section efficace de collision est maintenant

$$\sigma = \pi a^2. \quad (1.35)$$

La probabilité de collision va dépendre de la concentration n des ions. Par le même raisonnement que précédemment on aboutit de nouveau à la relation (1.20) pour le temps

de libre parcours moyen. Dans cette formule v_r représente le module de la valeur moyenne de la vitesse relative de l'électron et de l'ion. Or, les ions étant fixes, la vitesse relative de l'électron et de l'ion se réduit ici à la vitesse de l'électron. La valeur moyenne de v_r n'est autre que la valeur moyenne v^* du module de la vitesse des électrons. La formule du libre parcours moyen (1.21) devient :

$$\lambda = \frac{1}{n\sigma}, \quad (1.36)$$

où n est la densité volumique des ions et σ la section efficace de collision (1.35).

1.5 Premier principe de la thermodynamique

On sait que dans un système mécanique isolé l'énergie mécanique totale (somme des énergies cinétiques et potentielles) est conservée au cours du temps. C'est la loi de conservation de l'énergie. Dans les systèmes thermodynamiques, d'autres formes d'énergie entrent aussi en jeu : énergies thermique, chimique, nucléaire, de masse, etc.. Lorsque ces systèmes sont isolés, la loi de conservation de l'énergie totale reste valable, à condition d'inclure additivement dans celle-ci toutes les formes d'énergie qui participent à leurs transformations ou à leur évolution. C'est le contenu du *premier principe de la thermodynamique*, qui représente une généralisation de la loi de conservation de l'énergie mécanique des systèmes mécaniques.

D'une façon plus générale, la variation de l'énergie interne d'un système non isolé sera égale à la somme (algébrique) de toutes les quantités d'énergies diverses que le système aura reçues du milieu extérieur pendant l'intervalle de temps considéré, l'énergie totale du système et du milieu extérieur restant constante.

L'énergie d'un système ou d'une particule est définie à une constante additive près, qui dépend du choix de l'origine de l'échelle d'énergie. On peut uniquement mesurer des différences ou des variations d'énergie lors des transformations des systèmes, ce qui fait disparaître cette constante additive arbitraire. De même, les équations du mouvement de la mécanique et les autres équations dynamiques de la physique font intervenir uniquement des dérivées de l'énergie (nous rappelons par exemple que le vecteur force est égal à moins le vecteur gradient de l'énergie potentielle), ce qui fait disparaître toute trace de constante additive. Par conséquent, si certaines formes d'énergie, telles que l'énergie de masse ou l'énergie nucléaire, n'interviennent pas au cours des transformations du système, elles

peuvent être incorporées dans la constante additive et ignorées.

L'énergie étant une quantité additive par rapport aux contributions des divers constituants du système, on en déduit que l'énergie interne (ou totale) est une grandeur *extensive* (cf. fin Sect. 1.2). Lorsque le volume du système en équilibre est dilaté par un facteur λ , sans que les conditions d'équilibre soient changées, l'énergie interne subit la même dilatation :

$$V \rightarrow \lambda V \quad \Rightarrow \quad U \rightarrow \lambda U. \quad (1.37)$$

1.6 Transferts d'énergie

La loi de conservation de l'énergie totale n'est pas suffisante pour déterminer complètement l'évolution d'un système complexe au cours du temps. Les énergies des sous-systèmes composant le système total ne sont pas en général conservées si ceux-ci ne sont pas isolés les uns des autres. Au cours du temps, les sous-systèmes, en interagissant, échangent mutuellement de l'énergie. Il y a ainsi transfert d'énergie d'un sous-système à l'autre. Ce phénomène détermine en grande partie le type d'évolution que le système total aura au cours du temps. Nous étudierons dans cette section les formes importantes de transferts d'énergie qu'on peut rencontrer dans les systèmes thermodynamiques.

1.6.1 Collisions élastiques

Lorsqu'une particule interagit avec une autre particule ou avec un champ de force elle subit l'influence de la force d'interaction qui donne naissance à une accélération (cf. l'équation du mouvement ou l'équation de Newton). Celle-ci fait modifier, généralement en module et en direction, la vitesse initiale de la particule, qui décrit ainsi une trajectoire courbée. On dit que la particule a diffusé par rapport au centre de force. Lorsque la portée de l'interaction est assez faible, on peut modéliser celle-ci en représentant les particules par des sphères de rayons comparables à la portée de l'interaction. Dans ce cas, le phénomène de la diffusion, qui est un processus continu, est remplacé par un phénomène discontinu, se produisant lors du choc entre deux particules. On dit alors qu'il y a *collision* entre les particules. Après la collision, les vitesses des particules auront subi des changements (en module et en direction) et un résultat comparable à celui de la diffusion sera obtenu. Une collision est *élastique* lorsqu'après le choc entre deux particules

on retrouve comme produit de la collision les mêmes particules, mais généralement avec des vitesses modifiées. La collision est dite *inélastique* lorsque le produit de la collision contient de nouvelles particules ou des photons, qui représentent des états quantiques des ondes électromagnétiques. On sait d'après la théorie de la relativité qu'une énergie disponible sous toute forme peut se transformer en une énergie de masse et créer ainsi de nouvelles particules. Dans le domaine des énergies ultra-relativistes, lors d'une collision, les particules entrant en collision peuvent même disparaître complètement et donner naissance à des particules nouvelles. Mais pour les domaines d'énergie que nous considérons ici les énergies disponibles ne seront pas suffisantes pour créer de nouveaux électrons ou de nouveaux ions. Les seules créations possibles concerneront les photons (qui ont une masse nulle) ou les ondes électromagnétiques.

Nous considérons d'abord le cas des collisions élastiques. Supposons qu'une particule avec une vitesse \mathbf{v}_1 entre en collision avec une particule avec une vitesse \mathbf{v}_2 , dont le module est assez petit relativement à celui de la première. Pour simplifier l'analyse, nous supposons que $\mathbf{v}_2 = 0$ (particule 2 fixe). Après la collision élastique les deux particules auront respectivement des vitesses \mathbf{v}'_1 et \mathbf{v}'_2 (voir Fig. 1.3).

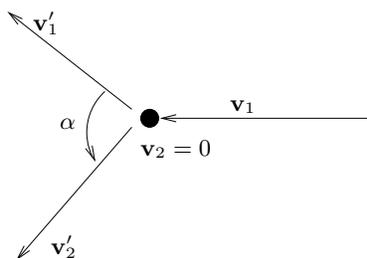


FIG. 1.3 – Collision élastique entre deux particules, dont l'une est fixe.

Lorsque la portée des interactions est faible, ce que nous supposons ici, les deux particules qui interagissent mutuellement au cours de la collision peuvent être supposées, au moment de la collision, sans interaction avec les autres particules du gaz ou du milieu. Par conséquent, le sous-système constitué des deux particules au moment de la collision peut être considéré comme isolé du reste du système et on peut alors lui appliquer les lois de conservation de la mécanique. Ce qui intervient ici, ce sont les lois de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie. Or, dans le modèle que nous considérons, l'énergie

de chaque particule se réduit à son énergie cinétique. Ces deux lois de conservation nous donnent :

$$m\mathbf{v}_1 + m\mathbf{v}_2 = m\mathbf{v}'_1 + m\mathbf{v}'_2, \quad (1.38)$$

$$\frac{1}{2}m\mathbf{v}_1^2 + \frac{1}{2}m\mathbf{v}_2^2 = \frac{1}{2}m\mathbf{v}'_1{}^2 + \frac{1}{2}m\mathbf{v}'_2{}^2. \quad (1.39)$$

L'Éq. (1.38) montre que les quatre vecteurs \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}_2 , \mathbf{v}'_1 et \mathbf{v}'_2 sont dans un même plan (pour $\mathbf{v}_2 = 0$). On peut ainsi choisir le plan Oxy par exemple comme le plan des vitesses et décomposer celles-ci sur les axes Ox et Oy , en choisissant \mathbf{v}_1 suivant Ox . Les vecteurs \mathbf{v}_1 et \mathbf{v}_2 étant donnés, \mathbf{v}'_1 et \mathbf{v}'_2 sont inconnus, impliquant ainsi quatre composantes inconnues. Le nombre des équations scalaires résultant des Éqs. (1.38)-(1.39) étant trois, on en déduit que les vitesses sortantes ne seront pas entièrement déterminées. On trouve que l'angle α entre les deux vitesses sortantes est en général égal à $\pi/2$. En faisant varier par exemple $|v'_{1x}|$ entre 0 et $|v_{1x}|$ on peut déterminer les valeurs des autres composantes des vitesses sortantes. On a en général $\mathbf{v}'_2 \neq 0$, donc $E'_{c2} > 0$, alors que $E_{c2} = 0$. Comme l'énergie totale initiale est égale à E_{c1} , on déduit de l'Éq. (1.39) que $E'_{c1} < E_{c1}$. Il y a eu transfert d'énergie de la particule 1 à la particule 2, c'est-à-dire que la particule la plus énergétique a cédé une partie de son énergie à la particule la moins énergétique.

Cette conclusion peut-elle être généralisée à l'ensemble du système ? La réponse immédiate est non. Car les lois de la mécanique, et de la physique en général, sont invariantes par rapport au renversement du sens du temps. Autrement dit, lorsqu'un processus est possible, le processus inverse, où on aura interchangé les états initial et final et renversé le sens des vitesses, est aussi possible. Par conséquent, l'inverse de la collision qu'on a considérée est aussi réalisable (voir Fig 1.4).

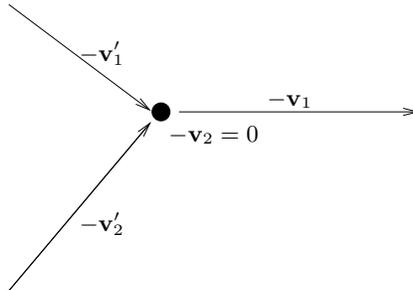


FIG. 1.4 – Processus inverse de celui de la Fig. 1.3.

Dans ce processus, deux particules d'énergies cinétiques voisines entrent en collision et à la sortie l'une des particule a une énergie nulle et l'autre une énergie maximale. Le transfert d'énergie s'effectue ainsi dans le sens d'une augmentation de l'écart des énergies entre les deux particules.

Si les deux processus précédents s'opéraient avec égale probabilité dans le gaz, leur effet moyen serait nul et en tout cas indétectable ou faible. Mais en fait, leurs probabilités de réalisation ne sont pas égales et leurs effets apparaissent dans le gaz sous une forme dissymétrique.

Pour comprendre la raison de l'inégalité entre les probabilités de réalisation des deux processus, considérons d'abord les conditions de réalisation du premier processus. Pour que celui-ci ait lieu, il suffit que les vitesses initiales des deux particules soient alignées. (Nous considérons le cas un peu plus général où la deuxième particule a aussi une vitesse non nulle, mais de module faible.) On a affaire à une collision frontale (Fig. 1.5) : peu important dans ce cas les points et les instants de départ des deux particules.



FIG. 1.5 – Collision frontale.

Dans le cas du deuxième processus (Fig. 1.4), il faut d'abord que les directions des deux vitesses soient ajustées suivant un angle bien défini. Mais cette condition n'est pas suffisante. Il faut en plus que les instants de départ soient ajustés suivant la position initiale des deux particules, sinon elles n'arriveraient pas au point de rencontre au même instant. Ce processus exige donc pour sa réalisation la convergence de conditions plus nombreuses que le premier processus. Dans le gaz de particules où les vitesses sont réparties d'une façon incohérente, la probabilité de réalisation du premier type de processus s'avère être plus élevée. Au bout d'un certain temps, les processus du premier type, où les transferts d'énergie réduisent les écarts d'énergie entre les particules, l'emportent en nombre. On peut conclure à ce niveau que les collisions élastiques entre les particules favorisent dans leur ensemble la réduction des écarts d'énergie.

1.6.2 Rayonnement. Collisions inélastiques

Les interactions électromagnétiques sont décrites par les équations de Maxwell. Elles montrent que lorsqu'une particule chargée (électron, ion) est accélérée (ou décélérée) elle émet de l'énergie électromagnétique qui se propage sous la forme d'ondes électromagnétiques. Ce phénomène est appelé *rayonnement*. L'énergie rayonnée représente pour la particule qui rayonne une perte d'énergie qui se traduit par une diminution de son énergie cinétique. Inversement, une particule chargée en accélération, placée en présence d'ondes électromagnétiques, peut absorber de l'énergie électromagnétique. Ce phénomène représente alors pour la particule un gain d'énergie qui se traduit par une augmentation de son énergie cinétique.

Les ondes électromagnétiques ont une pulsation ω ou une fréquence ν ($\omega = 2\pi\nu$). Suivant les valeurs de la fréquence, on distingue plusieurs types d'ondes électromagnétiques : ondes de radiodiffusion, $\nu \sim 1 - 10^3$ Hz ; micro-ondes, $\nu \sim 10^9 - 3 \times 10^{11}$ Hz ; infrarouges, $\nu \sim 3 \times 10^{11} - 4 \times 10^{14}$ Hz ; lumière visible, $\nu \sim 4 \times 10^{14} - 7,7 \times 10^{14}$ Hz ; ultraviolettes, $\nu \sim 8 \times 10^{14} - 3,4 \times 10^{16}$ Hz ; rayons X, $\nu \sim 2,4 \times 10^{16} - 5 \times 10^{19}$ Hz ; rayons γ , $\nu \sim 10^{19} - 10^{22}$ Hz. Les ondes des domaines de l'infrarouge, des micro-ondes et de fréquences plus basses, sont produites par des sources chaudes (feu, lampes, etc.) et peuvent être senties physiologiquement par la sensation de chaleur.

Les particules du gaz, au cours des chocs contre les parois du récipient, ou au cours des collisions avec d'autres particules, subissent des changements de vitesses, donc sont accélérées (ou décélérées) et rayonnent, généralement avec des fréquences $\nu \leq 10^{10}$ Hz. Les collisions entre particules accompagnées de rayonnement, sont appelées *collisions inélastiques*. L'énergie rayonnée au moment des chocs contre les parois du récipient varie comme le carré de la vitesse de la particule percutant la paroi. Par conséquent, les particules les plus énergétiques perdent plus d'énergie par rayonnement que les particules moins énergétiques. Parallèlement, l'énergie rayonnée est réabsorbée en partie par les particules du gaz. Les particules les moins énergétiques ont tendance à absorber plus d'énergie.

Les processus inverses des processus précédents sont aussi permis par les équations de l'électromagnétisme. Mais comme dans le cas des collisions élastiques, leurs probabilités de réalisation dans un gaz de particules avec une répartition incohérente des vitesses sont beaucoup plus faibles. Par exemple, nous avons représenté sur la Fig. 1.6 un processus inélastique de rayonnement (a) et le processus inverse (b). Les conditions de réalisation

du processus (a), où une onde électromagnétique sphérique est émise, sont presque les mêmes que dans le cas d'une collision frontale (Fig. 1.5), c'est à dire peu nombreuses. Dans le processus inverse (b), où une onde électromagnétique sphérique convergente est absorbée pour produire une particule très énergétique, les conditions de réalisation sont plus nombreuses; il faudrait que les vitesses initiales des deux particules et de l'onde électromagnétique soient ajustées de telle sorte qu'elles arrivent au même point au même instant. Le processus (a) a ainsi plus de probabilité de réalisation que le processus (b). De même, au moment du choc d'une particule contre une paroi, une onde électromagnétique pourrait arriver au point du choc pour se faire absorber et augmenter l'énergie de la particule, mais la probabilité de réalisation d'un tel processus, permis par les équations de l'électromagnétisme, est extrêmement faible comparée à celle du rayonnement.

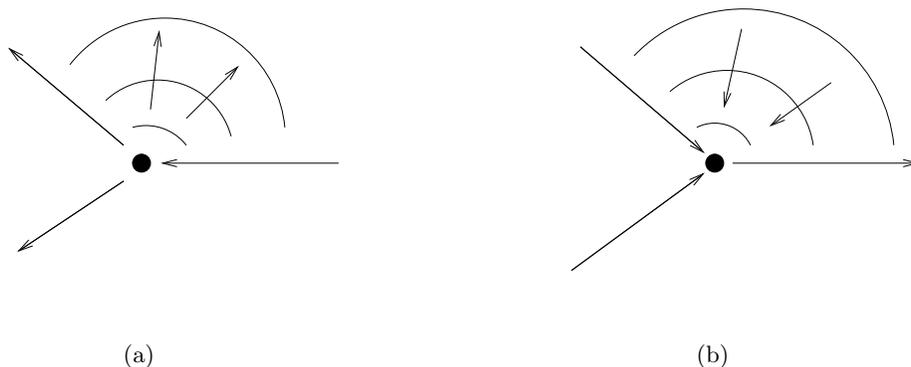


FIG. 1.6 – Collision inélastique (a) et le processus inverse (b).

Il s'ensuit qu'au cours des processus de rayonnement et d'absorption d'énergie électromagnétique, un transfert graduel d'énergie a lieu des particules les plus énergétiques vers les particules moins énergétiques. Ce processus se poursuit jusqu'à ce qu'un état d'équilibre soit atteint, caractérisé par un écart d'énergie assez faible entre les particules. Ce type d'énergie transférée (par ondes électromagnétiques de faible fréquence et aussi par collisions) est appelé *énergie thermique*, car il provoque au niveau macroscopique la sensation de chaleur (le milieu est chauffé).

Dans les milieux solides, où la densité des particules est très élevée, l'énergie thermique peut aussi se propager par contact entre les molécules. Celles-ci commencent à vibrer fortement et par contact ou par couplage elles mettent en vibration d'autres molécules voisines et ainsi de suite. L'énergie thermique est transformée en énergie vibratoire et se

propage de proche en proche dans la matière.

L'interaction thermique existe même pour les gaz parfaits, pour lesquels les phénomènes de collision sont négligés. Elle résulte du rayonnement émis au moment du choc des particules contre les parois. C'est elle qui explique pourquoi un gaz parfait isolé, dans lequel les interactions mutuelles entre les particules sont supposées être absentes, peut subir des transformations à partir d'un état initial hors d'équilibre jusqu'à ce qu'elle atteigne un état d'équilibre.

Planck (1900) a montré que l'énergie thermique et l'énergie électromagnétique en général sont constituées de quantas élémentaires appelés *photons*. Si l'onde électromagnétique a une pulsation ω , le photon a une énergie

$$E_\omega = \hbar\omega, \quad (1.40)$$

où \hbar est une constante universelle, appelée *constante de Planck* ; sa valeur numérique est :

$$\hbar = 1,05 \times 10^{-34} \text{ J s.} \quad (1.41)$$

La constante de Planck fixe l'échelle d'énergie de la physique quantique. Aux grandes fréquences (ultraviolettes, X , γ), le photon se comporte comme une particule relativiste de masse nulle et un traitement quantique de ses effets s'avère alors nécessaire.

Si on n'est pas intéressé par les propriétés détaillées du rayonnement (par exemple par son spectre d'énergie en fonction de la fréquence), on peut ignorer la présence explicite des ondes électromagnétiques ou des photons dans le gaz. En revanche, il faut tenir compte globalement de l'énergie thermique échangée par le système avec le milieu extérieur pour pouvoir appliquer correctement la loi de conservation de l'énergie (premier principe de la thermodynamique).

Si le système est isolé du monde extérieur (parois étanches à la chaleur), l'énergie thermique reste à l'intérieur du système et est simplement transférée des particules énergétiques vers les particules moins énergétiques. A l'équilibre, ses effets macroscopiques disparaissent. Son rôle a été de conduire le système vers un état d'équilibre.

Si le système n'est pas complètement isolé (parois perméables à la chaleur), il peut interagir avec le milieu extérieur par l'intermédiaire du rayonnement et les transferts d'énergie thermique. Si sa température est supérieure à la température du milieu ambiant, il perd de l'énergie thermique par rayonnement ou par contact, et au cours du temps

sa température baisse jusqu'à ce qu'elle atteigne la température du milieu ambiant. Si sa température est inférieure à la température du milieu ambiant, c'est le phénomène inverse qui se produit : le système récupère de l'énergie et sa température augmente. Pour déterminer les propriétés du système dans l'état final, il est nécessaire de connaître la valeur de l'énergie thermique échangée avec le milieu extérieur.

A titre d'exemple, si on jette un morceau de métal chaud dans de l'eau froide, on constate que le métal refroidit et que l'eau chauffe légèrement. Le processus inverse ne se produit pas ; le métal chaud aurait pu chauffer encore plus et l'eau aurait pu refroidir davantage. Ou encore, personne ne pense à chauffer un plat en le mettant dans de l'eau froide. Ces processus sont permis par les lois de la mécanique ou de l'électromagnétisme, mais les phénomènes de transfert d'énergie thermique ont lieu dans un sens bien déterminé, car certains processus microscopiques sous-jacents sont plus favorisés par les conditions de réalisation de l'expérience que leurs processus inverses.

1.6.3 Densité énergétique

Afin de représenter quantitativement la distribution des particules d'un gaz parfait suivant leur énergie, on définit la *densité énergétique* n_E des particules, qui représente le nombre des particules par unité d'énergie ; en général n_E n'est pas une constante et dépend de la valeur de l'énergie autour de laquelle on la mesure. Le nombre des particules possédant une énergie se trouvant dans une bande étroite ΔE entourant la valeur E_0 est :

$$\Delta N(E_0) = n_E(E_0)\Delta E. \quad (1.42)$$

Le nombre total N des particules étant très grand en général (de l'ordre du nombre d'Avogadro), on peut le considérer comme une variable continue et traiter ses petites variations comme des variations infinitésimales, représentées par des différentielles. La forme infinitésimale de l'équation précédente est :

$$dN(E) = n_E(E)dE. \quad (1.43)$$

(On a remplacé E_0 par E .) L'énergie totale des ΔN particules est approximativement :

$$\Delta E_T(E_0, \Delta N) = E_0\Delta N(E_0) = n_E(E_0)E_0\Delta E, \quad (1.44)$$

et sous forme infinitésimale (qui devient une équation exacte) :

$$dE_T(E, dN) = EdN(E) = En_E(E)dE. \quad (1.45)$$

Le nombre total des particules est donné par la somme des $\Delta N(E)$ ou l'intégrale de $n_E(E)$ étendues à toutes les valeurs possibles de l'énergie, qu'on prend ici entre 0 et ∞ (énergie cinétique) :

$$N = \int dN(E) = \int_0^{\infty} n_E(E) dE. \quad (1.46)$$

L'énergie totale est donnée par la somme des $E\Delta N(E)$ ou l'intégrale de $n_E(E)E$:

$$E_T = \int dE_T = \int E dN(E) = \int_0^{\infty} E n_E(E) dE. \quad (1.47)$$

L'énergie moyenne par particule est obtenue en divisant l'énergie totale par le nombre total des particules :

$$\bar{E} = \frac{E_T}{N} = \frac{\int_0^{\infty} E n_E(E) dE}{\int_0^{\infty} n_E(E) dE}. \quad (1.48)$$

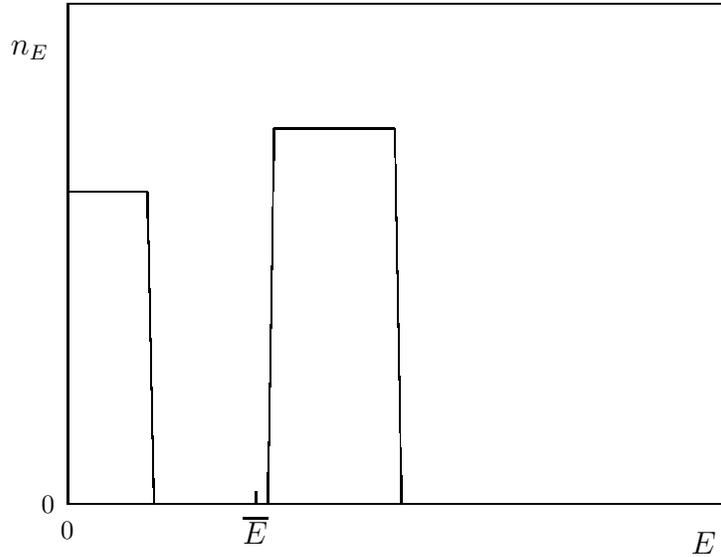


FIG. 1.7 – Distribution de l'énergie dans l'état initial d'un système. \bar{E} représente la valeur moyenne de l'énergie par particule.

A titre d'exemple, supposons que $n_E(E)$ ait à un instant donné, la forme indiquée sur la Fig. 1.7; les particules sont essentiellement réparties en deux groupes énergétiques distincts, l'un d'énergie faible, l'autre d'énergie élevée. D'après les propriétés des processus de transfert d'énergie qu'on a vues plus haut, on prévoit qu'au cours du temps le

nombre des particules avec énergie élevée va diminuer puisqu'elles perdent par rayonnement et collisions une partie de leur énergie. Le nombre des particules avec énergie faible va aussi légèrement diminuer, puisqu'elles récupèrent l'énergie perdue par les particules énergétiques et deviennent ainsi un peu plus énergétiques. Lorsque l'état d'équilibre est atteint, la distribution de l'énergie sera concentrée autour de la valeur moyenne \bar{E} , avec une prépondérance pour les valeurs inférieures à \bar{E} . Une allure typique de $n_E(E)$ dans l'état final (état d'équilibre) est représenté sur la Fig. 1.8. Puisque le système est isolé, le nombre total des particules, l'énergie totale et la valeur moyenne de l'énergie restent inchangés.

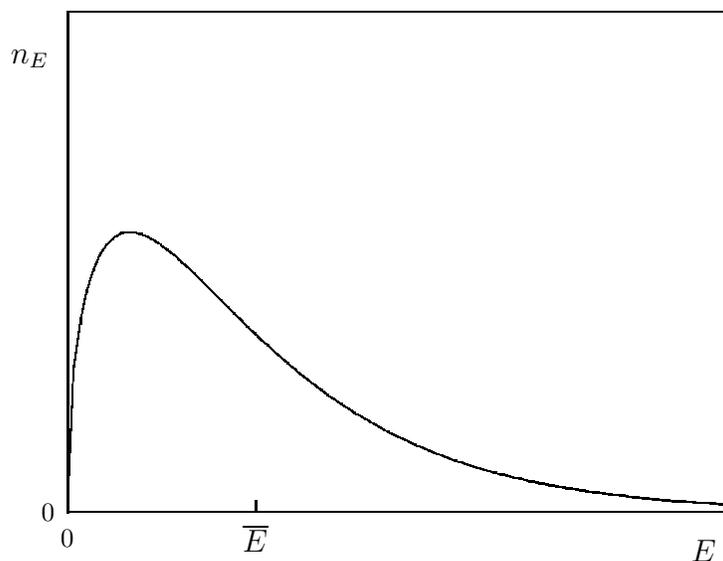


FIG. 1.8 – Distribution de l'énergie dans l'état final d'équilibre. \bar{E} représente la valeur moyenne de l'énergie par particule.

1.7 Phénomènes irréversibles

Nous avons vu que les phénomènes de transfert d'énergie, dûs aux interactions mutuelles des particules et surtout au rayonnement électromagnétique, font évoluer les systèmes à grand nombre de particules vers des états d'équilibre caractérisés par une réduction des écarts d'énergie entre les particules. Au niveau macroscopique, cette évolution se

fait toujours dans le même sens. On dit qu'on a affaire à des processus *irréversibles*, dans la mesure où les processus inverses ne se réalisent pas spontanément (toujours au niveau macroscopique). Les phénomènes irréversibles se manifestent aussi dans la distribution spatiale des particules. Nous étudierons dans cette section ce dernier aspect du problème.

Considérons l'expérience suivante (Fig. 1.9). Un gaz est enfermé, à l'équilibre, dans un volume V_1 , lequel est séparé par une cloison d'un autre volume V_2 dans lequel on a fait le vide. Les deux volumes font partie d'un même récipient. On ouvre ou on enlève la cloison. Le gaz se répand au bout d'un certain temps dans tout le récipient. Le système atteint un état où la densité des molécules du gaz est uniforme dans le volume total V (on néglige les petites variations de la densité suivant la verticale dues aux effets de la pesanteur). Cet état, une fois atteint, reste inchangé au cours du temps ; c'est donc un état d'équilibre.

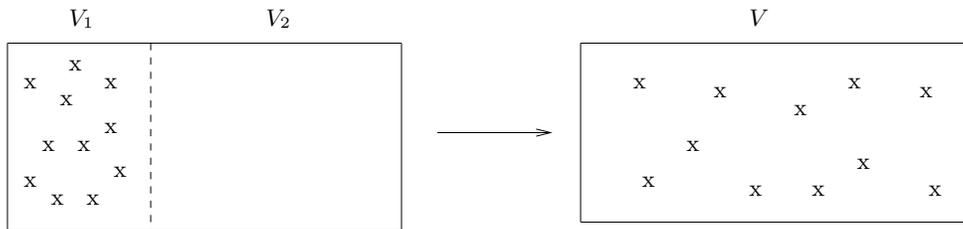


FIG. 1.9 – Détente d'un gaz dans un volume plus grand.

Si on réalisait l'expérience inverse, avec le gaz remplissant à l'état initial le volume total V , on ne verrait jamais le gaz se rassembler dans le volume V_1 . Le processus inverse de la détente du gaz n'est donc pas réalisable au niveau macroscopique. Il s'agit bien, dans le cas de la détente du gaz, d'un processus irréversible. Cette expérience est d'ailleurs vérifiée facilement dans la vie courante. Il suffit de placer dans l'un des coins d'une salle un flacon contenant un parfum. On ouvre le flacon. Au bout d'un certain temps l'odeur du parfum se répand dans toute la salle.

Les raisons de l'irréversibilité de la détente du gaz se comprennent assez facilement. Premièrement, le phénomène de la détente n'aurait jamais pu avoir lieu si les molécules du gaz n'avaient pas de vitesse d'agitation thermique. Or, à une température absolue non nulle, les molécules possèdent nécessairement une vitesse moyenne différente de zéro (en module). Deuxièmement, les vitesses des molécules sont réparties d'une façon aléatoire,

notamment en direction. Si on pouvait ajuster les vitesses de toutes les molécules du gaz à l'état initial suivant la direction verticale et si on pouvait enlever la cloison sans perturber le système, les molécules continueraient à avoir un mouvement vertical (en supposant des réflexions parfaites sur les parois) et le gaz resterait dans le volume initial V_1 . Un tel processus n'est pas interdit par les lois de la mécanique. De même, si on pouvait choisir toutes les vitesses suivant une direction horizontale parallèle aux parois latérales, avec des modules appropriés, on pourrait avoir un mouvement périodique, où, périodiquement, le gaz se retrouverait entièrement dans le volume V_1 . Mais, à cause de la répartition aléatoire des vitesses, les molécules vont dans toutes les directions et finissent par occuper constamment avec une densité uniforme tout le volume V du récipient. Concernant le processus inverse, si on pouvait ajuster toutes les vitesses des molécules du volume V d'une façon appropriée et précise, on pourrait retrouver tout le gaz à un instant donné rassemblé dans le volume V_1 . Mais un tel ajustement est expérimentalement impossible à réaliser. La répartition des vitesses étant incohérente, il est extrêmement peu probable qu'il existe, à l'échelle expérimentale, un instant où toutes les molécules se retrouvent dans V_1 .

Les observations macroscopiques nous montrent que l'état d'équilibre atteint dans le volume V reste inchangé, même si les molécules bougent au niveau microscopique. Si en moyenne ΔN molécules quittent à un instant donné un petit volume ΔV , il y en a autant qui y arrivent au même instant. Donc, en moyenne, tout semble statique. Si on avait pu ajuster les vitesses suivant une direction déterminée, ce phénomène n'aurait pas pu se produire.

L'expérience précédente peut se généraliser au cas de deux gaz (Fig. 1.10). A l'état initial, on a dans le volume V_1 un gaz en équilibre à la température T_1 et dans le volume V_2 un autre gaz en équilibre à la température T_2 (les deux gaz pouvant être différents ou identiques), avec, par exemple, $T_2 < T_1$. On enlève la cloison. Les deux gaz se mélangent et au bout d'un certain temps un état d'équilibre est atteint, avec une densité de gaz uniforme et une température T uniforme, telle que $T_2 < T < T_1$. L'expérience inverse n'est pas réalisable. Les deux gaz, une fois mélangés, ne se séparent plus dans des volumes différents.

L'explication microscopique de ce processus découle des conclusions obtenues précédemment. Le phénomène du mélange des deux gaz est une généralisation du phénomène

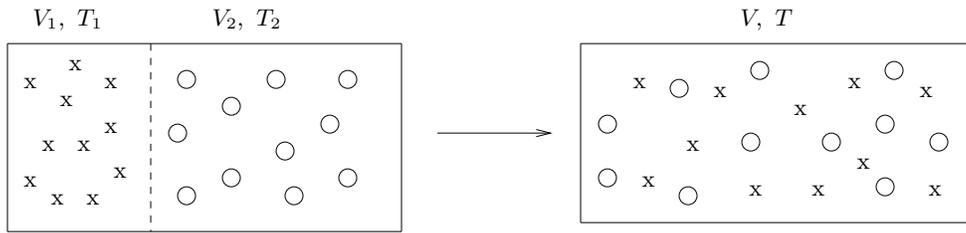


FIG. 1.10 – Mélange de deux gaz.

de la détente d'un seul gaz, la propriété de répartition aléatoire des vitesses des molécules étant valable pour les deux gaz séparément. Le fait que la température finale soit comprise entre les deux températures initiales peut être expliqué à partir des processus de transfert d'énergie appliqués maintenant aux deux gaz. Même si les deux gaz n'interagissent pas directement (approximation des gaz parfaits), le phénomène du rayonnement dû aux chocs des molécules contre les parois continue d'exister et le transfert d'énergie des molécules les plus énergétiques (quelle que soit leur nature) vers les molécules moins énergétiques s'opère. A la fin, un état d'équilibre est atteint où les énergies se concentrent autour d'une valeur moyenne représentée par la température T . D'après les propriétés des valeurs moyennes des quantités positives (les énergies cinétiques), celle-ci est nécessairement comprise entre les deux températures initiales.

En conclusion, l'évolution des systèmes macroscopiques est représentée par des processus irréversibles, caractérisés par la détente des gaz et les transferts d'énergie allant dans le sens d'une concentration des énergies dans un domaine couvrant la valeur moyenne et des valeurs inférieures. L'irréversibilité de ces processus n'est pas due à une irréversibilité inhérente aux lois fondamentales de la physique, mais provient d'une part de la répartition aléatoire des vitesses de l'agitation thermique et d'autre part de la probabilité de réalisation expérimentale plus élevée qu'ont certains types de processus microscopiques par rapport à d'autres.

Or, ces processus macroscopiques irréversibles ne sont pas prédits par la seule loi de conservation de l'énergie (ou par le premier principe de la thermodynamique) ; il faudrait introduire un principe supplémentaire tenant compte de tous ces mécanismes d'évolution pour pouvoir les décrire et déterminer avec précision les états d'équilibre des systèmes. Ce rôle est joué par le *deuxième principe de la thermodynamique*, que nous essaierons de

formuler dans le cadre de la physique statistique.

Chapitre 2

Deuxième principe de la thermodynamique

2.1 Introduction

Nous avons vu au chapitre 1 que les systèmes à très grand nombre de particules évoluent suivant des processus irréversibles vers des états d'équilibre macroscopique. Ces processus irréversibles sont dûs d'une part à la répartition désordonnée des vitesses des particules (agitation thermique) et d'autre part aux transferts d'énergie au cours des collisions et du rayonnement des particules. Notre but dans ce chapitre est de formuler le principe physique qui gère ces transformations. Nous utiliserons pour cela le cadre de la physique statistique, qui permet de décrire les systèmes macroscopiques à partir de leurs constituants microscopiques.

2.2 Espace des phases. Microétats et macroétats

En mécanique classique, l'évolution des particules ponctuelles est décrite par la donnée simultanée de leurs vecteurs position et vitesse, \mathbf{r} et \mathbf{v} . Ainsi, la seule donnée du vecteur position à un instant t n'est pas suffisante pour décrire l'évolution ultérieure ; il faut aussi connaître le vecteur vitesse. De même, lorsque deux particules se trouvent, à l'instant t , à la même position mais ont des vitesses différentes à cet instant, elles vont évoluer différemment (dans les mêmes conditions physiques). La nécessité d'une connaissance

simultanée des vecteurs position et vitesse est une conséquence du fait que l'équation fondamentale de la mécanique (l'équation de Newton) est une équation différentielle de deuxième ordre, dont la solution générale dépend du choix des conditions initiales concernant le vecteur position et sa première dérivée par rapport au temps, le vecteur vitesse. L'évolution de chaque particule ponctuelle est décrite par six variables, x, y, z, v_x, v_y, v_z , composantes des vecteurs \mathbf{r} et \mathbf{v} . L'espace formé par $\{\mathbf{r}, \mathbf{v}\}$ est appelé *espace des phases*.

Mais, généralement, \mathbf{r} et \mathbf{v} ne sont pas connus ou mesurés d'une façon exacte. Les limitations des instruments de mesure introduisent des incertitudes dans leurs valeurs. A un couple (x, v_x) donné, il faut associer des incertitudes Δx et Δv_x . Des incertitudes théoriques sont aussi imposées par la mécanique quantique. Ainsi, le principe d'incertitude de Heisenberg stipule que Δx et Δv_x ne peuvent être nulles et doivent vérifier l'inégalité

$$m\Delta x\Delta v_x \geq \hbar, \quad (2.1)$$

où m est la masse de la particule et \hbar la constante de Planck [Éq. (1.41)] qui définit l'échelle de grandeur des phénomènes quantiques. Toutefois, les incertitudes des instruments de mesure classique sont beaucoup plus grandes que celles imposées par la mécanique quantique et dans la suite de notre étude, limitée en général aux phénomènes classiques, nous supposerons que le produit $m\Delta x\Delta v_x$ est largement supérieur, de plusieurs ordres de grandeur, à \hbar .

En tenant compte de ces faits, une description statistique d'un système de particules se fait en divisant l'espace des phases en petits volumes ou cases, de dimensions $\Delta x\Delta y\Delta z\Delta v_x\Delta v_y\Delta v_z$, de l'ordre de grandeur des incertitudes expérimentales. Les centres de ces cases peuvent être considérés comme les points représentatifs de l'espace des phases discrétisé.

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la Fig. 2.1 l'espace des phases discrétisé dans le cas d'un mouvement unidimensionnel suivant l'axe Ox .

L'état d'une particule est spécifié en indiquant la case où elle se trouve. Sur la figure, une première particule se trouve dans la case entourant la position x_1 et la vitesse v_{x1} . Une deuxième particule se trouve dans la case (x_2, v_{x2}) . Une troisième particule se trouve à la même position que la première particule, mais a une vitesse différente. Une quatrième particule a la même vitesse que la deuxième particule, mais se trouve à une position différente, etc..

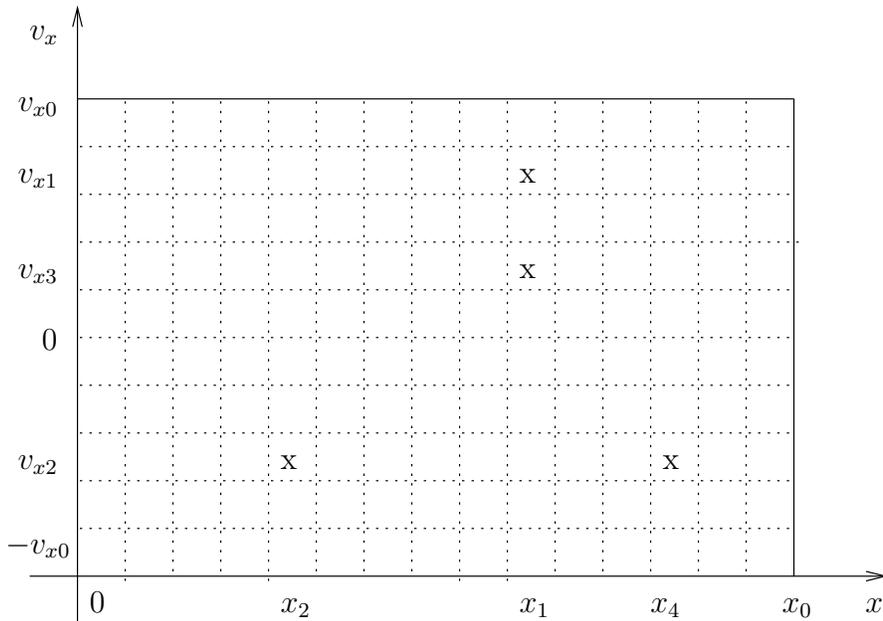


FIG. 2.1 – Espace des phases discrétisé.

On appelle *configuration* une répartition donnée de particules dans les cases de l'espace des phases (au même instant).

En mécanique classique, lorsque le nombre des particules est petit, on peut distinguer celles-ci les unes des autres (même si elles sont semblables et ponctuelles) et suivre individuellement leur évolution. On peut ainsi les numéroter ou leur associer des lettres ou des noms. Lorsque le nombre des particules devient très grand, cette possibilité est vite perdue sur le plan expérimental. On ne peut plus distinguer les particules semblables (de même type) d'un instant à l'autre de leur évolution. L'identité individuelle des particules est perdue au niveau macroscopique. Il y a de ce fait une perte d'information par le passage du niveau microscopique au niveau macroscopique dont il faudra tenir compte lors de la formulation théorique de la description du système.

Toutefois, dans un premier temps, pour faciliter la description du système, on a intérêt à continuer à distinguer, au niveau microscopique, les particules les unes des autres en les numérotant. On appelle *microétat* une configuration donnée de l'espace des phases dans laquelle on distingue les particules les unes des autres en les numérotant. Un microétat détermine complètement l'état du système à un instant donné, puisqu'il spécifie pour chaque particule sa position et sa vitesse à cet instant (avec les incertitudes Δx , Δv_x , etc.,

associées). Puisque les dimensions de chaque case de l'espace des phases sont associées aux incertitudes sur la position et la vitesse, il n'est pas possible de spécifier avec plus de précision les valeurs de \mathbf{r} et \mathbf{v} à l'intérieur d'une case. *Plusieurs particules peuvent apparaître dans une même case, mais l'emplacement relatif de ces particules n'a aucune importance.* Si on pouvait distinguer leurs emplacements relatifs, ceci signifierait que la précision expérimentale est plus grande que celle admise au début. Sur la Fig. 2.2, on considère l'exemple schématique de trois particules, numérotées 1, 2, 3, placées dans un espace des phases à quatre cases, et quelques microétats typiques. Les microétats (a) et (c) sont identiques et devraient être comptés une fois.

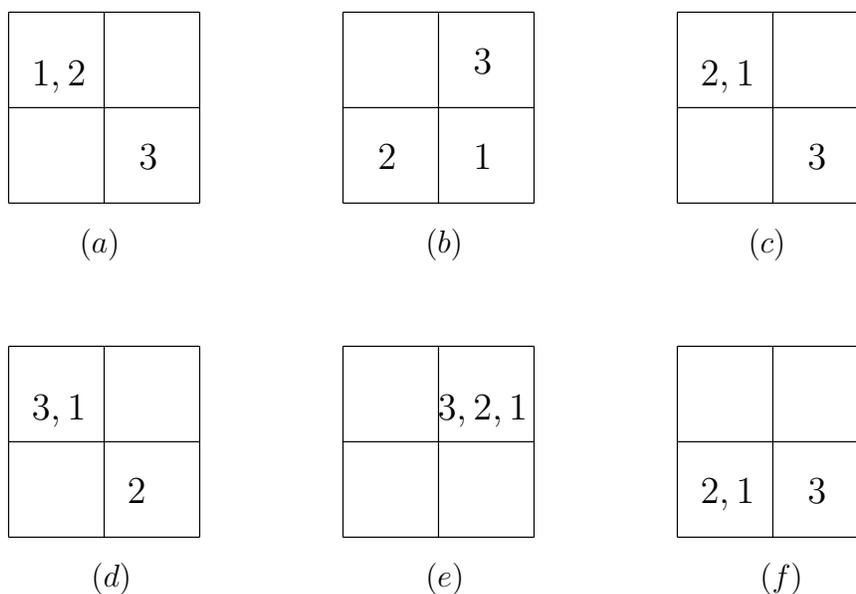


FIG. 2.2 – Espace des phases avec quatre cases occupé par trois particules.

On a ainsi sur la figure cinq microétats distincts. D'autres microétats existent aussi. En fait le nombre total des microétats possibles est $4^3 = 64$, puisque chaque particule peut être placée, indépendamment des autres, de 4 façons différentes. Plus généralement, si l'espace des phases contient p cases et le nombre des particules est N , le nombre total des microétats, désigné par $\Omega_{tot}^{(N,p)}$, sera :

$$\Omega_{tot}^{(N,p)} = p^N. \quad (2.2)$$

Les conditions physiques d'un problème imposent des contraintes sur les microétats possibles. Par exemple, les dimensions du récipient où se trouve le gaz limitent les valeurs

possibles de x , y , z . La donnée de la valeur de l'énergie cinétique totale des molécules place une borne supérieure au module de la vitesse de chaque particule. Les microétats qui vérifient les conditions physiques du problème sont appelés *microétats accessibles*.

Lorsqu'on passe à la description ou à l'observation macroscopique du système, l'identité individuelle des particules est perdue (impossibilité pratique de distinguer les particules). Ce qu'on observe macroscopiquement c'est le *nombre* des particules dans chaque case de l'espace des phases, sans tenir compte de leur identité (nombre des particules occupant à un instant donné telle position de l'espace ou ayant telle vitesse ou telle énergie, etc.). Par exemple, lorsqu'on mesure la densité volumique d'un gaz ou d'un liquide, en répétant, pour améliorer la précision de la mesure, plusieurs fois la même expérience, souvent avec des échantillons différents, on ne spécifie pas l'identité des atomes du gaz ou du liquide. Certainement, à chaque expérience les atomes changent. Ce qu'on mesure en fait, c'est le nombre des atomes, indépendamment de leur identité, par unité de volume. De même, au cours de la mesure de la pression d'un gaz, on compte, entre autres, le nombre des atomes percutant une surface-test par unité de temps, sans se préoccuper de leur identité. On appelle *macroétat* une configuration donnée de l'espace des phases dans laquelle on ne spécifie pas l'identité individuelle des particules, seul leur nombre par case étant spécifié.

A titre d'exemple, considérons un espace des phases à deux cases dans lesquelles sont placées deux particules (Fig. 2.3).

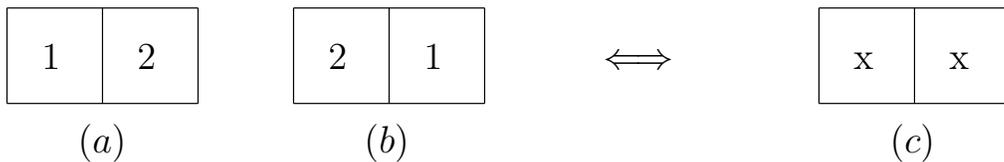


FIG. 2.3 – Espace des phases à deux cases occupé par deux particules.

Au niveau microscopiques, les deux microétats (a) et (b) sont distincts puisque dans les deux cas les particules 1 et 2 occupent des cases différentes (donc ont des positions et des vitesses différentes). Au niveau macroscopique, ces deux microétats correspondent au même macroétat (c), dans lequel les particules ont perdu leur identité et sont de ce fait représentées par des croix indistinctes. Si au cours d'une série d'expériences on observe les

configurations correspondant aux deux microétats (a) et (b), chacune une fois, elles seront considérées comme correspondant au même macroétat (c), qui aura été ainsi observé *deux fois*. Par conséquent, à cause de la perte d'identité des particules au niveau macroscopique, un macroétat peut englober plusieurs microétats, qui se distinguent uniquement par les permutations des particules appartenant à des cases différentes dans une configuration donnée et qui contribuent ainsi de la même façon au cours de l'observation macroscopique du système.

2.3 Postulat fondamental de la physique statistique

Le fait qu'un macroétat englobe plusieurs microétats, qui deviennent indistincts au niveau macroscopique, permet de donner une interprétation probabiliste aux phénomènes observés à l'équilibre des systèmes.

Pour mettre en évidence cette propriété, considérons l'exemple le plus simple d'un espace des phases composé de deux cases avec deux particules. C'est une situation simplifiée de l'expérience de la Fig. 1.9 ; les deux volumes V_1 et V_2 sont supposés ici être égaux. En principe, les cases de l'espace des phases ont des dimensions infinitésimales, mais, par souci de simplification, nous levons ici cette restriction. Le petit nombre des particules permet aussi une meilleure compréhension des principes mis en jeu. On suppose que les deux particules ont des énergies cinétiques égales (donc des modules de vitesses égaux) et sont sans interaction mutuelle. L'espace des phases envisagé peut ainsi être considéré comme correspondant à l'espace des positions. (On ne s'intéresse pas dans ce problème aux directions des vitesses.)

Chaque particule peut être placée dans les cases de deux façons différentes, soit dans la première case, soit dans la deuxième, indépendamment de l'autre particule. Le nombre total des microétats est donc [Éq. (2.2)] : $\Omega_{tot}^{(2,2)} = 2^2 = 4$. Ces microétats sont représentés sur la Fig. 2.4.

En passant à la description macroscopique, les particules perdent leur identité et on obtient trois macroétats, représentés sur la Fig. 2.5, où on a indiqué au-dessous de chaque macroétat le nombre de microétats qu'il contient.

Nous constatons que le macroétat où les particules sont réparties uniformément dans les deux cases contient deux fois plus de microétats que les autres macroétats, où les



FIG. 2.4 – Les quatre microétats de l'espace des phases à deux cases occupé par deux particules.

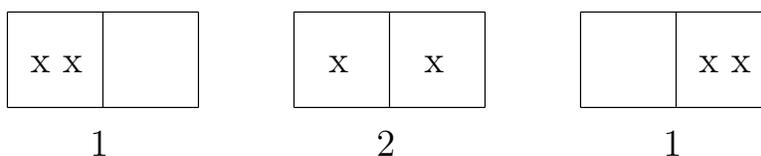


FIG. 2.5 – Les trois macroétats de l'espace des phases à deux cases occupé par deux particules ; au-dessous de chaque macroétat est indiqué le nombre des microétats qu'il contient.

particules sont regroupées dans une seule case. Or, expérimentalement, on avait constaté, qu'à l'équilibre, c'était justement la situation qui était observée : les particules du gaz étaient réparties uniformément dans les deux volumes du récipient.

Afin d'établir une corrélation entre les macroétats et les états macroscopiques observés sur les systèmes physiques, il est nécessaire d'associer un poids statistique ou une probabilité à chaque microétat du système. Dans le dernier exemple considéré il est naturel de considérer les quatre microétats à pied d'égalité, en associant à chacun d'eux le même poids statistique, un sur quatre, car aucune raison physique ne semble favoriser l'un d'eux par rapport aux autres. Dans ce cas, le macroétat avec deux microétats a le poids statistique le plus élevé, deux sur quatre, et pourrait naturellement être associé à l'équilibre du système dans la mesure où il posséderait la plus grande probabilité d'apparition ou d'observation, $1/2$, comparée à celle des deux autres macroétats (probabilité de $1/4$ pour chacun). La décision d'associer des probabilités égales à tous les microétats peut aussi se comprendre au niveau physique. Le système étant isolé (les effets de bord du récipient et les forces extérieures au système étant négligés), la particule 1, par exemple, au cours de son mouvement chaotique, n'a aucune raison physique de préférer la première ou la deuxième case. Sa vitesse initiale étant arbitraire, et à cause des chocs contre les parois,

elle passe au cours du temps d'une case à l'autre ; en moyenne, elle passe autant de temps dans la case 1 que dans la case 2. Il en est de même de la particule 2. En combinant les mouvements des deux particules, on voit ainsi que le système passe des temps égaux dans chaque microétat.

On peut aussi convertir en langage probabiliste le phénomène précédent. Chaque microétat est occupé au cours du temps avec égale probabilité. Si, par exemple, on prenait 40 photographies à des instants différents, on constaterait, dans le cas où on distinguait les deux particules, que chaque microétat apparaît 10 fois sur ces photographies. Mais les observations physiques se font au niveau des macroétats. En perdant la distinction entre les particules 1 et 2, on verrait sur les 40 photographies précédentes le macroétat 2 vingt fois et les macroétats 1 et 3 dix fois chacun.

Dans l'exemple précédent nous avons ignoré l'influence des forces extérieures (et généralement des forces d'interactions mutuelles). La présence de telles forces invalide l'argument utilisé précédemment concernant l'égalité des chances de chaque case lors des déplacements des particules, dans la mesure où ces forces, par le jeu des attractions ou des répulsions exercées sur les particules pourraient favoriser certaines cases par rapport à d'autres. Il faut cependant ne pas confondre l'égalité des probabilités des microétats avec celle des cases, seule la première jouant un rôle fondamental. En présence de forces extérieures il devient nécessaire de tenir compte du rôle joué par l'énergie totale du système dans la répartition des particules dans les cases de l'espace des phases.

A chaque case de l'espace des phases est associée une valeur d'énergie, notée ε_i pour la case i , déterminée par les valeurs des vecteurs vitesse et position de la case : la valeur du vecteur vitesse \mathbf{v}_i dans la case i fixe celle de l'énergie cinétique, $E_{ci} = \frac{1}{2}m\mathbf{v}_i^2$, et la valeur du vecteur position \mathbf{r}_i fixe celle de l'énergie potentielle, $E_{pi} = E_p(\mathbf{r}_i)$. L'énergie ε_i d'une particule dans la case i sera donnée par la somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle :

$$\varepsilon_i = E_{ci} + E_{pi} = \frac{1}{2}m\mathbf{v}_i^2 + E_p(\mathbf{r}_i). \quad (2.3)$$

Soit E_T l'énergie totale des particules à un instant donné. L'existence d'un état d'équilibre macroscopique du système signifie que E_T , qui est une grandeur physique observable au niveau macroscopique, doit être constante au cours du temps (loi de conservation de l'énergie totale). Les forces extérieures, si elles existent, devraient être statiques dans ce cas. Toute répartition des particules dans les cases de l'espace des phases (à un instant

donné) devrait respecter la contrainte de l'énergie totale signifiant que la somme totale des énergies individuelles devrait toujours être égale à E_T . Cette contrainte élimine un certain nombre de microétats, qui deviennent de ce fait inaccessibles. Ainsi, à titre d'exemple, on ne peut jamais avoir un microétat où deux particules seraient simultanément placées dans la case dont l'énergie ε est égale à E_T , car la somme des énergies des deux particules serait $2E_T$, dépassant la valeur maximale permise E_T . (On suppose pour simplifier que les énergies des cases sont positives ou nulles.) Les microétats qui respectent la contrainte de l'énergie totale appartiennent justement à la catégorie des *microétats accessibles* définis précédemment.

La présence de forces extérieures réduit ainsi, par l'intermédiaire de la contrainte de l'énergie totale et éventuellement par d'autres contraintes, le nombre des microétats accessibles. Une fois les microétats accessibles répertoriés, aucune autre contrainte physique ne peut plus être invoquée, ce qui place de nouveau les microétats (accessibles) à pied d'égalité. Ainsi, le microétat pour lequel la particule 1 est placée dans la case d'énergie $\varepsilon = E_T$ et toutes les autres particules dans la case d'énergie nulle est aussi probable que le microétat où les particules 1 et 2 sont interchangées ou le microétat où toutes les particules (de nombre N) sont placées dans la case d'énergie E_T/N . Au cours du temps, et à cause de l'agitation thermique, des collisions, des chocs contre les parois et du rayonnement, tous les microétats accessibles seront occupés ou visités avec égale probabilité ou avec égale périodicité. (Nous supposons que le système est isolé, en ce sens qu'il n'échange pas d'énergie avec le monde extérieur au cours du temps. Comme les forces extérieures statiques respectent la loi de conservation de l'énergie, la notion de système isolé peut être élargie en y incorporant aussi le cas où ces forces sont présentes.) Ces considérations montrent que la propriété d'équiprobabilité de tous les microétats accessibles est un phénomène général, valable pour toutes les situations, qu'il faut admettre au cours de nos analyses comme un postulat. Ce postulat est connu sous le nom de "postulat fondamental de la physique statistique".

Postulat fondamental : *Dans un système isolé à l'équilibre, tous les microétats accessibles sont également probables.*

Ce postulat permet ainsi de donner une interprétation statistique ou probabiliste aux observations macroscopiques. Au niveau macroscopique, seuls les macroétats sont observables. Dans ce cas, la probabilité d'observation d'un macroétat, appelé aussi *probabilité*

thermodynamique, sera égale à la somme des probabilités des microétats qu'il contient, c'est-à-dire, au rapport du nombre des microétats qu'il contient sur le nombre total des microétats accessibles du système. Il devient aussi évident que le macroétat contenant le plus grand nombre de microétats sera le plus probablement observé à l'équilibre du système.

En revenant au cas de l'espace des phases avec deux cases et deux particules, considéré au début de cette section, on pourrait objecter, à la lumière de ces considérations, que dans l'expérience de la Fig. 1.9 on n'a jamais pu observer de nouveau le système dans la case 1 ou la case 2 (le gaz ne se regroupe plus dans une seule case), alors que les macroétats où les deux particules sont dans une même case ont une probabilité de $1/4$, fraction non négligeable devant $1/2$ (probabilité du macroétat le plus probable). Cette contradiction quantitative est cependant due au petit nombre (deux) des particules que nous avons considérées. En augmentant le nombre des particules, l'écart entre la probabilité du macroétat le plus probable et celle des autres macroétats augmente parallèlement. La section suivante est consacrée au comptage des microétats dans plusieurs cas typiques et à l'étude de ce phénomène.

2.4 Comptage des microétats

Dans cette section, nous essaierons d'établir les règles générales de comptage des microétats lorsque les nombres de cases et de particules deviennent quelconques et d'étudier l'effet de l'augmentation du nombre des particules sur les probabilités thermodynamiques.

Nous revenons à la simplification considérée dans la section précédente, en ignorant de nouveau le rôle de l'énergie, en supposant par exemple que toutes les particules ont approximativement la même énergie, et en limitant l'espace des phases au sous-espace des positions.

Comme première généralisation de l'exemple étudié dans la section précédente, nous considérons le cas de 4 particules placées dans un espace des phases à deux cases. Le nombre total des microétats est $\Omega_{tot}^{(4,2)} = 2^4 = 16$. Les macroétats correspondants sont représentés sur la Fig. 2.6 avec l'indication du nombre des microétats correspondants; la représentation de ceux-ci est laissée comme exercice.

De nouveau, le macroétat ayant une distribution uniforme dans les deux cases a le plus

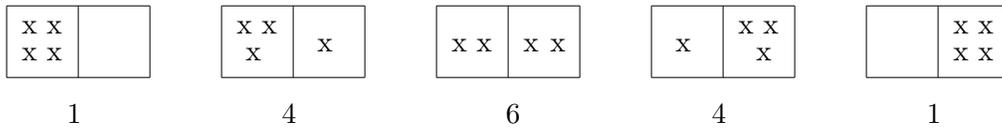


FIG. 2.6 – Les cinq macroétats de l'espace des phases à deux cases occupé par quatre particules ; au-dessous de chaque macroétat est indiqué le nombre des microétats qu'il contient.

grand nombre de microétats, tandis que la probabilité thermodynamique du macroétat où toutes les particules sont dans la même case est maintenant $1/16$, au lieu du $1/4$ de l'exemple de la section précédente.

Nous considérons maintenant le cas plus général où le nombre des particules est N et le nombre de cases 2. Le nombre total des microétats est $\Omega_{tot}^{(N,2)} = 2^N$. Nous voulons calculer le nombre de microétats contenus dans le macroétat où n particules se trouvent dans la case 1 et $(N - n)$ particules dans la case 2 ($0 \leq n \leq N$). Pour faire le calcul, nous supposons d'abord qu'à l'intérieur de chaque case on tient compte de l'ordre de placement des particules. Pour cela, on subdivise la case 1 en n sous-cases et la case 2 en $(N - n)$ sous-cases. On a au total N sous-cases. Chaque particule est placée dans une sous-case différente. On a $N!$ possibilités distinctes de placer les N particules dans les N sous-cases (correspondant au nombre de leurs permutations). Il faut ensuite enlever les permutations internes à chaque case. Dans la case 1 on peut faire $n!$ permutations entre les n particules. De même, dans la case 2 on peut faire $(N - n)!$ permutations entre les $(N - n)$ particules. Le nombre de microétats distincts est donc :

$$\Omega_{n,N-n}^{(N,2)} = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (2.4)$$

[A noter que $0! = 1$. Le fait que les permutations internes doivent diviser $N!$ et non être soustraites de $N!$ peut être le mieux compris à partir de la relation inverse. Étant donné un microétat du macroétat considéré, on peut faire $n!$ permutations indépendantes entre les particules de la case 1 et $(N - n)!$ permutations indépendantes dans la case 2, donc au total $n!(N - n)!$ permutations dans les deux cases sans modifier le microétat. On peut répéter la même opération avec chacun des $\Omega_{n,N-n}^{(N,2)}$ microétats du macroétat considéré. Le produit de $n!(N - n)!$ avec $\Omega_{n,N-n}^{(N,2)}$ doit être égal au nombre total des permutations entre les N particules qui est $N!$.]

On peut chercher maintenant le macroétat contenant le nombre maximal de microétats. Dans les problèmes physiques N est très grand, de l'ordre du nombre d'Avogadro ($\sim 10^{23}$). D'autre part, lorsque n ou $(N - n)$ sont petits (de l'ordre de 1), Ω est très petit et ne pourrait correspondre au maximum. Celui-ci se trouve dans les domaines où n et $(N - n)$ sont aussi très grands. On peut alors utiliser pour la fonction factorielle le développement de Stirling :

$$N! = \sqrt{2\pi N} e^{(N \ln N - N)} \left(1 + \frac{1}{12N} + O\left(\frac{1}{N^2}\right)\right). \quad (2.5)$$

En négligeant aussi le terme en $1/N$, cette relation peut se réécrire sous la forme :

$$\ln(N!) = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) + O\left(\frac{1}{N}\right). \quad (2.6)$$

Finalement, pour N très grand, on peut aussi négliger le dernier terme et on obtient ainsi l'approximation de Stirling :

$$\ln(N!) \simeq N \ln N - N. \quad (2.7)$$

Pour chercher le maximum de Ω [Éq. (2.4)], on utilisera cette dernière approximation :

$$\Omega \simeq e^{N \ln N - n \ln n - (N - n) \ln(N - n)}. \quad (2.8)$$

Pour N et n grands, on peut traiter n comme une variable continue et calculer la dérivée de Ω par rapport à n :

$$\frac{\partial \Omega}{\partial n} = \Omega \ln \left(\frac{N - n}{n} \right). \quad (2.9)$$

La dérivée s'annule pour $N - n = n$, soit pour $n = N/2$. On retrouve ainsi le même résultat que dans les cas particuliers vus précédemment. Le maximum est obtenu pour la distribution uniforme des particules dans les deux cases.

On peut calculer la probabilité thermodynamique du macroétat avec un nombre maximal de microétats et de ses états voisins, en posant $n = \frac{N}{2} + m$, où $|m|$ est très petit devant $N/2$, en utilisant les approximations (2.5) et $\ln(1 + x) \simeq x - \frac{x^2}{2}$, pour $|x| \ll 1$:

$$P_{\frac{N}{2}+m, \frac{N}{2}-m}^{(N,2)} = \frac{1}{2^N} \Omega_{\frac{N}{2}+m, \frac{N}{2}-m}^{(N,2)} = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-2m^2/N} \left(1 - \frac{1}{4N}\right) \simeq \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-2m^2/N}. \quad (2.10)$$

C'est une fonction gaussienne de m , qui est piquée à l'origine et s'annule rapidement avec les $|m|$ croissants (voir Fig. 2.7).

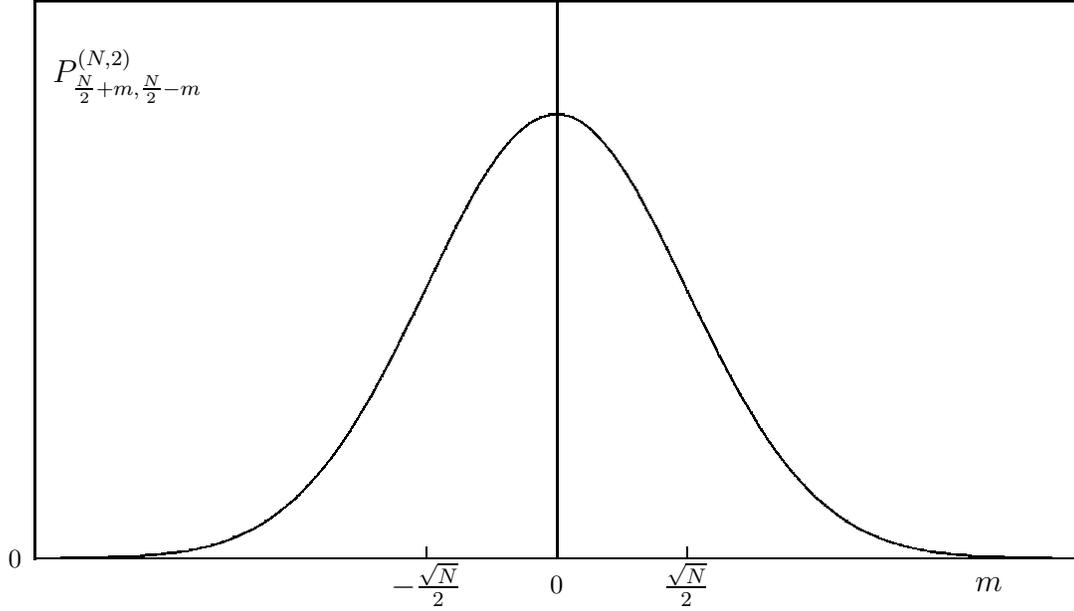


FIG. 2.7 – Probabilité thermodynamique des macroétats autour du maximum.

La valeur du maximum est $P_{\frac{N}{2}, \frac{N}{2}}^{(N,2)} \simeq \sqrt{2/(\pi N)}$. C'est une valeur relativement faible comparée à 1 ($N \sim 10^{23}$). Toutefois, expérimentalement, ce n'est pas une valeur pointue de n qu'on mesure, mais plutôt une valeur entourée d'un intervalle Δn tenant compte des incertitudes expérimentales. Un tel intervalle peut être représenté par $m = \pm\gamma\sqrt{N}/2$, c'est-à-dire par

$$\frac{N}{2} - \gamma\frac{\sqrt{N}}{2} \leq n \leq \frac{N}{2} + \gamma\frac{\sqrt{N}}{2}, \quad (2.11)$$

où γ est de l'ordre de quelques unités ($1 \leq \gamma \leq 10$). Dans un tel intervalle, la variation relative de n est $(\gamma\sqrt{N}/2)/(N/2) = \gamma/\sqrt{N} \sim 10^{-12}$, valeur extrêmement faible, très inférieure aux incertitudes expérimentales courantes. La probabilité thermodynamique de l'ensemble des macroétats contenus dans cet intervalle sera la somme des probabilités correspondantes :

$$P_{\frac{N}{2}, \frac{N}{2}, \Delta n = \gamma\sqrt{N}}^{(N,2)} = \sum_{m=-\gamma\sqrt{N}/2}^{+\gamma\sqrt{N}/2} P_{\frac{N}{2}+m, \frac{N}{2}-m}^{(N,2)} \simeq \int_{-\gamma\sqrt{N}/2}^{+\gamma\sqrt{N}/2} dx \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-2x^2/N}, \quad (2.12)$$

où on a réintroduit la variable m en la traitant comme une variable continue et en remplaçant la somme discrète par une intégrale. L'intégrale s'exprime en fonction de la

fonction erf (fonction d'erreur) définie comme suit :

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x du e^{-u^2}. \quad (2.13)$$

C'est une fonction impaire de x , $\text{erf}(-x) = -\text{erf}(x)$, croissante pour les x croissants, tendant rapidement, pour x positif, vers la valeur asymptotique $\text{erf}(\infty) = 1$. On a ainsi :

$$P_{\frac{N}{2}, \frac{N}{2}, \Delta n = \gamma\sqrt{N}}^{(N,2)} = \text{erf}(\gamma/\sqrt{2}). \quad (2.14)$$

La fonction erf se calcule numériquement. On trouve dans la Table 2.1 les valeurs de $P_{\frac{N}{2}, \frac{N}{2}, \Delta n = \gamma\sqrt{N}}^{(N,2)}$ et de $1 - P_{\frac{N}{2}, \frac{N}{2}, \Delta n = \gamma\sqrt{N}}^{(N,2)}$ pour les premières valeurs de γ .

γ	1	2	3	4	5	6
$P_{\frac{N}{2}, \frac{N}{2}, \Delta n = \gamma\sqrt{N}}^{(N,2)}$	0,683	0,955	0,997	1,000	1,000	1,000
$1 - P_{\frac{N}{2}, \frac{N}{2}, \Delta n = \gamma\sqrt{N}}^{(N,2)}$	0,3173	0,0455	0,0027	$6,3 \times 10^{-5}$	$5,7 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-9}$

TAB. 2.1 – La probabilité thermodynamique $P_{\frac{N}{2}, \frac{N}{2}, \Delta n = \gamma\sqrt{N}}^{(N,2)}$ du macroétat ayant le nombre maximal de microétats avec son voisinage d'intervalle $\gamma\sqrt{N}$, suivant les valeurs de γ .

Ainsi, le domaine autour du maximum retient la majeure partie de la probabilité thermodynamique. Au-delà de $|m| = 6\sqrt{N}/2$, la fonction gaussienne est pratiquement nulle. En particulier, la probabilité thermodynamique du macroétat avec $n = 0$ (ou avec $n = N$), où toutes les particules sont rassemblées dans une seule case est $1/2^N \simeq 2^{-23}$ (d'après l'Éq. (2.4)), chiffre microscopique. Une telle configuration ne pourrait être observée en pratique, ce qui confirme le constat fait dans l'expérience de la la Fig. 1.9. Il faudrait un temps extrêmement long (presque infini à l'échelle expérimentale) pour que le système retrouve sa configuration initiale.

Ces considérations peuvent aussi être facilement généralisées au cas d'un grand nombre de cases. Soit le cas de p cases, avec N_1 particules dans la case 1, N_2 dans la case 2, N_i dans la case i , ..., N_p dans la case p , avec la condition $\sum_{i=1}^p N_i = N$. (On admet que $p \ll N$.) Le nombre total des microétats est p^N . Le comptage des microétats du macroétat considéré se fait de la même façon que dans le cas $p = 2$. On divise d'abord chaque case en sous-cases (N_i sous-cases pour la case i), en plaçant chaque particule dans une sous-case différente. Le nombre total de répartitions possibles est $N!$, nombre des permutations des N particules

placées dans les N sous-cases. Il faut ensuite enlever les permutations internes à chaque case ($N_i!$ dans la case i). On trouve :

$$\Omega_{N_1, N_2, \dots, N_p}^{(N, p)} = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots, N_p!}. \quad (2.15)$$

Le maximum de cette fonction est obtenue pour une répartition uniforme des particules dans toutes les cases, c'est-à-dire pour $N_1 = N_2 = \dots = N_p = N/p$ (en supposant que N est un multiple entier de p). Au-delà du voisinage immédiat du maximum (dans un intervalle de l'ordre de $\sqrt{N/p}$ pour les N_i) la probabilité thermodynamique des autres macroétats est pratiquement nulle.

Dans les calculs précédents, nous n'avons pas tenu compte du rôle de l'énergie, en supposant que toutes les particules avaient la même énergie et avons limité l'espace des phases à son sous-espace des positions. Nous avons vu dans la section précédente que l'incorporation de l'énergie rendait l'analyse du problème plus compliquée, car la loi de conservation de l'énergie (contrainte de l'énergie totale) impose des restrictions sur le nombre des microétats accessibles. Nous considérons ici un exemple simple illustrant ce phénomène.

Soit un système de 3 particules et un espace des phases avec 4 cases, rangées suivant les valeurs croissantes de l'énergie, 0, ε , 2ε , 3ε , l'énergie totale du système étant $E_T = 3\varepsilon$:

$$\sum_{i=1}^3 \varepsilon_i = E_T = 3\varepsilon, \quad (2.16)$$

$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ étant les énergies des trois particules. Les macroétats accessibles sont représentés sur la Fig. 2.8, avec, au-dessous, le nombre des microétats correspondants, qui se calcule toujours suivant la formule (2.15).

Le macroétat ayant la probabilité thermodynamique maximale (6/10) correspond à une configuration où les particules sont rassemblées dans les cases de faible énergie entourant la case de valeur moyenne $\bar{\varepsilon} = E_T/3 = \varepsilon$. Cette situation correspond bien à la conclusion obtenue à partir des considérations de transfert d'énergie au cours des processus de rayonnement et de collisions (Ch. 1). Nous n'avons cependant pas une répartition uniforme d'énergie ($\varepsilon_i = \varepsilon, i = 1, 2, 3$), car cela signifierait que toutes les particules sont dans la même case d'énergie; une telle configuration aurait une probabilité thermodynamique très faible (1/10). Comme dans les exemples précédents, ces constatations qualitatives s'accroissent lorsqu'on augmente le nombre des particules. La distribution de l'énergie dans l'état d'équilibre d'un gaz est montrée sur la Fig. 1.8.

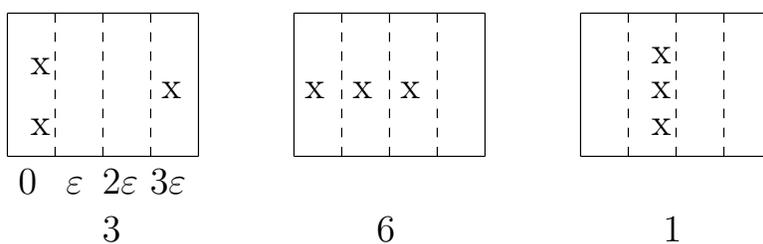


FIG. 2.8 – Macroétats accessibles pour un système de trois particules dont l'énergie totale est $E_T = 3\varepsilon$.

2.5 Deuxième principe de la thermodynamique

Nous pouvons maintenant résumer les diverses étapes de notre étude précédente. La notion de microétat nous permet de décrire la répartition, à un instant donné, des particules (supposées discernables) dans l'espace des phases (positions et vitesses). Dans cette répartition, nous devons tenir compte des diverses contraintes physiques appliquées au système, concernant notamment le volume spatial total, le nombre total des particules et l'énergie totale du système. Ceci nous conduit à introduire la notion de microétats accessibles, constitués des microétats vérifiant les contraintes imposées au système. Une fois les microétats accessibles répertoriés, le postulat fondamental de la physique statistique stipule, qu'à l'équilibre, tous les microétats accessibles ont des probabilités d'accessibilité égales par les particules du système au cours de leurs mouvements. Cependant, l'indiscernabilité des particules au niveau macroscopique fait que les microétats qui ont les mêmes nombres de particules dans les cases de l'espace des phases ne seront pas considérés comme distincts lors des observations expérimentales macroscopiques. Dans ce cas, l'ingrédient physique qui donne l'indication sur la répartition des particules est le macroétat, qui est constitué de tous les microétats ayant la même configuration dans l'espace des phases sans tenir compte de l'identité des particules. L'application du postulat fondamental de la physique statistique montre alors que la probabilité thermodynamique des macroétats est simplement proportionnelle au nombre des microétats qu'ils contiennent. Par conséquent, les macroétats ayant les plus grands nombres de microétats seront les plus observés au niveau expérimental à l'équilibre, l'observation étant faite soit par la répétition de l'expérience un grand nombre de fois dans les mêmes conditions physiques, soit par l'étalement d'une

même expérience sur un temps suffisamment long. Mais, l'étude quantitative des probabilités thermodynamiques montre que lorsque le système contient un très grand nombre de particules (de l'ordre du nombre d'Avogadro), le macroétat ayant le plus grand nombre de microétats et son voisinage immédiat obtiennent ensemble une probabilité thermodynamique pratiquement égale à 1, ce qui signifie qu'à l'équilibre seul un état macroscopique sera observé, celui du macroétat ayant le plus grand nombre de microétats.

Ce résultat peut être formulé globalement sous la forme d'un principe, connu sous le nom du deuxième principe de la thermodynamique.

Deuxième principe de la thermodynamique : *Un système isolé subit en général des transformations irréversibles et évolue vers un état d'équilibre stable, correspondant au macroétat possédant le nombre maximal de microétats accessibles.*

Plusieurs points sont utiles d'être soulignés ici. Premièrement, le deuxième principe de la thermodynamique ne donne pas d'explication concernant les mécanismes physiques qui lui ont donné naissance. Nous avons vu au chapitre 1 que ceux-ci résultent d'une part de l'agitation thermique des particules et d'autre part des transferts d'énergie dûs aux phénomènes de rayonnement et de collisions des particules. Le postulat fondamental de la physique statistique, tel qu'il est formulé, tient compte correctement des effets résultant de ces mécanismes physiques.

Deuxièmement, le deuxième principe dépend cruciallement du fait que le nombre des particules du système macroscopique considéré est très élevé (de l'ordre du nombre d'Avogadro). Que se passe-t-il lorsqu'on observe des systèmes avec un nombre moins élevé de particules (par exemple $N \sim 10^{10}$, au lieu de 10^{23} , correspondant à des sous-systèmes d'un grand système) ? Dans ce cas, le calcul quantitatif des probabilités thermodynamiques des divers macroétats montre que certains macroétats, autres que celui ayant la probabilité thermodynamique maximale, commencent à avoir des probabilités thermodynamiques non négligeables, de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2} . Ceci signifie que ces macroétats pourront aussi être observés à l'équilibre avec un poids statistique proportionnel à leur probabilité thermodynamique. L'état d'équilibre ne sera plus représenté par un seul état macroscopique immuable, mais par plusieurs états, dominés cependant par le macroétat ayant le maximum de microétats. Expérimentalement, on décèle ainsi des fluctuations autour de l'état d'équilibre principal. Ce phénomène est désigné par les termes de *fluctuations statistiques* (que nous n'étudierons pas dans ce cours). Manifestement, le deuxième principe, tel que

formulé plus haut, ne peut être appliqué dans une telle situation. Sa formulation devrait alors être élargie en y incorporant la notion de probabilité thermodynamique découlant de la définition des macroétats et du postulat fondamental de la physique statistique.

Plusieurs formulations du deuxième principe ont été présentées au dix-neuvième siècle dans le cadre de la thermodynamique classique (Kelvin, Clausius, etc.). La présente formulation, due à Boltzmann, relie ce principe à la nature corpusculaire de la matière et à la dynamique des constituants microscopiques. De ce fait, elle donne une explication rationnelle de l'origine de ce principe.

2.6 Entropie

Le nombre de microétats n'est pas la grandeur la plus appropriée pour analyser d'une façon simple les conséquences du deuxième principe de la thermodynamique. Pour s'en rendre compte, considérons deux systèmes indépendants 1 et 2, avec un nombre total de microétats accessibles Ω_1 et Ω_2 respectivement. Le système total formé par la juxtaposition de ces deux systèmes a un nombre total de microétats accessibles égal à $\Omega = \Omega_1\Omega_2$. En effet, pour un microétat donné du système 2, on a Ω_1 microétats dans le système 1. Pour un deuxième microétat du système 2, on a encore Ω_1 microétats dans le système 1. En faisant la somme de tous les microétats du système 2, Ω_1 se factorise et se trouve ainsi multiplié par le nombre total des microétats du système 2, d'où le résultat précédent.

On constate ainsi que le nombre total des microétats n'est pas une grandeur additive ou extensive. Sa loi de composition est multiplicative. Il est en général plus simple de travailler avec des grandeurs extensives, comme c'est le cas de l'énergie, du volume ou du nombre des particules. Par conséquent il est préférable d'utiliser comme grandeur une fonction du nombre des microétats qui possède la propriété d'additivité ou d'extensivité. Seule la fonction logarithme possède cette propriété. Cette grandeur est appelée *entropie* et est notée par la lettre S ; elle est définie, pour un système donné, par la relation suivante avec le nombre des microétats Ω :

$$S = k \ln \Omega, \quad (2.17)$$

où k est une constante universelle qu'on peut choisir arbitrairement. Mais pour des raisons de simplicité, on la choisit égale à la *constante de Boltzmann*, qui fut déjà introduite dans la définition de la température [Éqs. (1.4)-(1.5)]. La formule précédente fut proposée par

Planck en 1900.

En revenant à l'exemple des deux systèmes indépendants, on a :

$$S_1 = k \ln \Omega_1, \quad S_2 = k \ln \Omega_2. \quad (2.18)$$

Le système total a pour entropie :

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega = k \ln (\Omega_1 \Omega_2) = k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2 \\ &= S_1 + S_2. \end{aligned} \quad (2.19)$$

L'entropie est donc une quantité additive (extensive) et il devient préférable de l'utiliser à la place du nombre des microétats. D'autre part, il existe une correspondance biunivoque entre S et Ω . Connaissant S , on peut retrouver Ω par inversion de la relation (2.17) :

$$\Omega = e^{S/k}. \quad (2.20)$$

Il est donc équivalent sur le plan physique d'utiliser S ou Ω .

D'autre part, S est une fonction monotone croissante de Ω . Comme au cours de l'évolution des systèmes Ω augmente et tend vers sa valeur maximale à l'équilibre, il en est de même de S . Donc, d'après le deuxième principe, *l'entropie augmente au cours des transformations irréversibles et atteint sa valeur maximale à l'équilibre.*

On associe généralement l'entropie ou le nombre de microétats contenus dans un macroétat à la notion de *désordre*. En effet, lorsque le nombre des microétats est grand, les particules du système ont des possibilités plus nombreuses de se déplacer et de visiter de nouveaux sites. L'agitation des particules augmente, ce qui signifie que le désordre du système augmente. C'est pourquoi, on pourrait aussi interpréter le deuxième principe de la thermodynamique en affirmant que les processus irréversibles tendent à augmenter le désordre du système et l'équilibre n'est atteint que lorsque le désordre atteint son état extrême. Inversement, dans un système où le nombre des microétats ou l'entropie sont petits, le désordre est faible. Dans le cas extrême où on a un seul microétat, $\Omega = 1$, le système est figé et $S = 0$.

Chapitre 3

La fonction de partition

3.1 Introduction

Le deuxième principe de la thermodynamique nous permet de déterminer le sens d'évolution des systèmes avec grand nombre de particules (gaz) et leur état d'équilibre final. Pour étudier les propriétés d'un état d'équilibre, il faut connaître le macroétat qui contient le nombre maximal de microétats accessibles. Nous avons déjà déterminé dans plusieurs cas, dans le chapitre précédent, cet état et étudié ses propriétés; toutefois, ces calculs ne représentent pas encore le cas général, car nous n'avons pas tenu compte, dans la majorité des cas, de la condition provenant de la loi de conservation de l'énergie totale; nous nous sommes tout simplement intéressés à la distribution des particules dans l'espace des positions, alors que l'espace des phases contient aussi l'espace des vitesses. Nous considérons maintenant le cas général où la contrainte de l'énergie totale sera aussi considérée.

3.2 Le macroétat avec un nombre maximal de microétats

On considère un gaz de N particules (atomes, molécules, électrons, ions, etc.) et l'espace des phases correspondant (Sect. 2.2). On se place dans l'approximation où l'interaction mutuelle directe entre les particules est négligée. Cette approximation est valable dans le cas des gaz parfaits, le cas où un gaz parfait est placé en présence de forces extérieures

statiques (pesanteur, champ électrique, etc.) et le cas où les interactions mutuelles des particules sont remplacées par un champ moyen statique agissant sur chaque particule et dépendant uniquement des coordonnées de celle-ci et de celles d'un point origine (approximation du champ moyen). L'intérêt de ces approximations est que chaque case i de l'espace des phases spécifiant la valeur des vecteurs position et vitesse de chaque particule qui s'y trouve détermine en même temps la valeur de son énergie ε_i , puisque celle-ci est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle :

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2}m\mathbf{v}_i^2 + E_p(\mathbf{r}_i), \quad (3.1)$$

\mathbf{r}_i et \mathbf{v}_i étant les valeurs que les vecteurs position et vitesse prennent dans la case i .

L'espace des phases est divisé en p cases (nombre généralement très grand). Chaque case est ainsi caractérisée en particulier par la valeur de son énergie, que nous désignons par ε_i ($i = 1, \dots, p$). A cause de la présence éventuelle d'un champ extérieur ou moyen, plusieurs cases peuvent avoir la même énergie ; on dit dans ce cas qu'il y a *dégénérescence* d'énergie ; mais la présence de tels cas ne modifiera pas les calculs ultérieurs que nous effectuerons. On suppose que dans la case 1 il y a N_1 particules, dans la case 2, N_2 particules, ..., dans la case p , N_p particules. Le nombre de microétats correspondant à cette répartition est donnée par la formule (2.15) :

$$\Omega_{N_1, N_2, \dots, N_p}^{(N, p)} = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_p!}. \quad (3.2)$$

A cette équation on doit ajouter les contraintes concernant le nombre total des particules et l'énergie totale du système. Le nombre total des particules étant N , on a :

$$N_1 + N_2 + \dots + N_p = N. \quad (3.3)$$

L'énergie totale du système, qu'on appelle aussi *énergie interne*, désignée par U [Éq. (1.12)], est égale à la somme des énergies individuelles (absence d'énergies d'interactions mutuelles) ; il y a N_1 particules avec énergie ε_1 , N_2 particules avec énergie ε_2 , ..., N_p particules avec énergie ε_p , ce qui donne :

$$N_1\varepsilon_1 + N_2\varepsilon_2 + \dots + N_p\varepsilon_p = U. \quad (3.4)$$

Nous devons trouver la configuration qui produit le maximum de la fonction Ω , en tenant compte des contraintes (3.3)-(3.4). Ces contraintes signifient que toutes les variables

N_1, N_2, \dots, N_p ne sont pas indépendantes; deux d'entre elles dépendent des autres. La méthode naturelle consisterait à éliminer deux variables parmi les N_i en fonction des autres à partir des Éqs. (3.3)-(3.4). Mais cette procédure introduit des complications énormes en créant des dissymétries entre les N_i et rend la résolution du problème extrêmement compliquée. On dispose cependant en mathématiques d'une méthode générale pour aborder ce genre de problème, appelée "méthode des multiplicateurs de Lagrange", qui consiste à traiter toutes les variables du problème comme indépendantes et d'une façon symétrique au prix de l'introduction dans le problème de variables ou de paramètres supplémentaires, appelés multiplicateurs de Lagrange. Nous allons brièvement présenter cette méthode dans la section suivante.

3.3 Méthode des multiplicateurs de Lagrange

Soit une fonction f de n variables indépendantes x_1, x_2, \dots, x_n :

$$f = f(x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (3.5)$$

On cherche un extrémum de cette fonction. En ce point, la variation première de f , notée df , doit être nulle. Celle-ci est la somme des contributions provenant des variations indépendantes dx_i ($i = 1, \dots, n$), chacune étant multipliée par la dérivée partielle de f par rapport au x_i correspondant :

$$df = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i = 0. \quad (3.6)$$

(Nous rappelons que chaque dérivée partielle est calculée en maintenant les autres variables fixes.) Cette formule est la généralisation au cas de plusieurs variables de celle bien connue dans le cas d'une seule variable, reliant la différentielle à la dérivée, $df = f'(x)dx$, f étant ici une fonction de la seule variable x ; dans ce cas, les extréma de f sont donnés tout simplement par les points où la dérivée $f'(x)$ s'annule.

Revenant à la formule générale (3.6), puisque toutes les variables x_i sont indépendantes, il en est de même de leurs variations ou différentielles dx_i . Par conséquent, l'Éq. (3.6) implique les n équations indépendantes :

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = 0, \quad i = 1, \dots, n. \quad (3.7)$$

L'extrémum de f est donné par la solution de ces n équations aux dérivées partielles.

Supposons maintenant que les variables x_i vérifient une contrainte (par exemple les vecteurs \mathbf{x} à n dimensions devant se déplacer sur une surface à $(n - 1)$ dimensions) représentée par l'équation

$$h(x_1, \dots, x_n) = 0. \quad (3.8)$$

Le raisonnement qui a mené aux équations (3.7) n'est plus valable, puisque toutes les différentielles dx_i ne sont plus indépendantes. Elles doivent respecter la contrainte (3.8).

En différentiant celle-ci, on trouve :

$$dh = \sum_{i=1}^n \frac{\partial h}{\partial x_i} dx_i = 0. \quad (3.9)$$

Cette équation nous permet d'exprimer l'une des différentielles, dx_n par exemple, en fonction des autres et de la reporter dans l'Éq. (3.6) :

$$dx_n = -\frac{1}{\left(\frac{\partial h}{\partial x_n}\right)} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial h}{\partial x_i} dx_i, \quad (3.10)$$

$$df = \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} - \frac{\partial h}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_n} \frac{1}{\frac{\partial h}{\partial x_n}} \right) dx_i = 0. \quad (3.11)$$

Les $(n - 1)$ différentielles dx_i restantes étant maintenant indépendantes, nous obtenons les $(n - 1)$ équations :

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial h}{\partial x_n} - \frac{\partial f}{\partial x_n} \frac{\partial h}{\partial x_i} = 0, \quad i = 1, \dots, n - 1, \quad (3.12)$$

qui remplacent les Éqs. (3.7). Dans ces équations, il faut aussi éliminer la variable x_n en fonction des autres variables.

A titre d'exemple, considérons une fonction de deux variables, que nous noterons $z = z(x, y)$. Cette fonction décrit une surface bidimensionnelle dans l'espace tridimensionnelle (x, y, z) . On peut considérer z comme représentant l'altitude d'un point de cette surface par rapport au plan (xy) . Une telle surface pourrait représenter la topographie d'une région. Il est clair que la valeur la plus grande de z correspond au point se trouvant au sommet de la colline (ou de la montagne) la plus élevée de la région. Considérons une représentation simplifiée d'une telle colline par la surface d'un parabolôïde d'équation

$$z = z_0 - (x - a)^2 - (y - a)^2, \quad z_0 > 0, \quad a > 0, \quad |x| < 2a, \quad |y| < 2a. \quad (3.13)$$

Les équations (3.7), qui donnent la position du maximum de la valeur de z , deviennent avec les identifications $f = z$, $x_1 = x$, $x_2 = y$:

$$\frac{\partial z}{\partial x} = -2(x - a) = 0, \quad \frac{\partial z}{\partial y} = -2(y - a) = 0. \quad (3.14)$$

La solution de ces équations est représentée par le point avec coordonnées

$$x_M = a, \quad y_M = a, \quad (3.15)$$

qui correspond bien au sommet du paraboloidé. La valeur correspondante de z est obtenue en remplaçant x par x_M et y par y_M dans l'Éq. (3.13) :

$$z_M = z_0. \quad (3.16)$$

Supposons maintenant qu'on parcourt la région considérée en empruntant un chemin bien défini, décrit sur la surface précédente par l'équation suivante reliant x et y :

$$y = bx. \quad (3.17)$$

Ce chemin ne passe pas par le sommet de la colline si $b \neq 1$; en effet, pour $x = a$, on a $y = ba \neq a$ si $b \neq 1$. On pourrait être intéressé de connaître le point le plus élevé sur le chemin qu'on emprunte. Pour cela, la méthode la plus simple est d'éliminer y en fonction de x à partir de l'Éq. (3.17) et de le remplacer dans l'Éq. (3.13). On obtient :

$$z = z_0 - (x - a)^2 - (bx - a)^2, \quad (3.18)$$

qui représente maintenant une fonction d'une seule variable, x . Le maximum de z est donné par l'équation

$$\frac{\partial z}{\partial x} = -2(x - a) - 2b(bx - a) = 0, \quad (3.19)$$

dont la solution est :

$$x_M = \frac{a(b + 1)}{b^2 + 1}. \quad (3.20)$$

La valeur correspondante de y est, d'après l'Éq. (3.17)

$$y_M = \frac{ab(b + 1)}{b^2 + 1}. \quad (3.21)$$

L'altitude la plus élevée est, d'après l'Éq. (3.18) :

$$z_M = z_0 - a^2 \frac{(b - 1)^2}{(b^2 + 1)}. \quad (3.22)$$

Ce point est manifestement distinct du sommet de la colline trouvée précédemment sans tenir compte de la contrainte du chemin emprunté.

Ces résultats auraient pu aussi être obtenus en appliquant les formules générales (3.8), (3.12). Dans ce cas, la contrainte (3.8) est représentée par l'équation

$$h(x, y) \equiv y - bx = 0. \quad (3.23)$$

Avec les identifications $f = z$, $x_1 = x$, $x_2 = x_n = y$, les Éqs. (3.12) se réduisent à une seule équation :

$$\frac{\partial z}{\partial x} \frac{\partial h}{\partial y} - \frac{\partial z}{\partial y} \frac{\partial h}{\partial x} = 0, \quad (3.24)$$

qui donne :

$$-2(x - a) - 2(y - a)b = 0, \quad (3.25)$$

qui est équivalente à l'Éq. (3.19), après remplacement de y en fonction de x [Éq. (3.17)].

La méthode qu'on vient de décrire devient vite impraticable lorsque le nombre des variables augmente, ou lorsque les relations entre les variables sont difficiles à démêler. Dans de tels cas, il devient plus avantageux de ne pas éliminer l'une des variables et de les décrire par l'intermédiaire d'un paramètre commun, maintenant ainsi la symétrie des diverses expressions par rapport à toutes les variables. Un exemple simple d'un tel procédé est donné par le cas d'un point décrivant dans le plan (x, y) un cercle de rayon R ; les coordonnées x et y vérifient l'équation $x^2 + y^2 = R^2$. L'élimination de y en fonction de x se fait par l'équation $y = \pm\sqrt{R^2 - x^2}$, qui détruit la symétrie entre x et y . Au lieu d'éliminer x ou y , on peut les maintenir en introduisant un paramètre supplémentaire, représenté par la variable angulaire θ , et en décrivant x et y en fonction de θ : $x = R \cos \theta$, $y = R \sin \theta$. De nombreuses courbes, telles que la cycloïde, la trochoïde, etc., sont en fait décrites par des représentations paramétriques.

Dans la méthode des multiplicateurs de Lagrange, on introduit, parallèlement à la contrainte existante, un paramètre supplémentaire, appelé multiplicateur de Lagrange, qu'on notera λ , et on redéfinit la fonction initiale f en lui ajoutant le terme λh :

$$\tilde{f} = f + \lambda h. \quad (3.26)$$

Puisque la contrainte h doit être nulle [Éq. (3.8)], la valeur de la fonction f ne change pas par cette opération. On a maintenant $(n + 1)$ variables indépendantes, les x_i ($i = 1, \dots, n$)

et λ . On reprend ensuite la méthode décrite au début de la section avec la nouvelle fonction \tilde{f} :

$$d\tilde{f} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial \tilde{f}}{\partial x_i} dx_i + \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \lambda} d\lambda = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} + \lambda \frac{\partial h}{\partial x_i} \right) dx_i + h d\lambda = 0. \quad (3.27)$$

Toutes les variables étant indépendantes, on obtient les $(n+1)$ équations :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial x_i} + \lambda \frac{\partial h}{\partial x_i} &= 0, & i = 1, \dots, n, \\ h &= 0. \end{aligned} \quad (3.28)$$

La dernière équation n'est autre que l'équation de contrainte (3.8) qu'on retrouve d'une façon naturelle.

Si on élimine λ par la n^e des équations (3.28), on trouve : $\lambda = -\frac{\partial f}{\partial x_n} / \left(\frac{\partial h}{\partial x_n} \right)$; en remplaçant cette valeur dans les $(n-1)$ premières équations, on retrouve les Éqs. (3.12), ce qui montre l'équivalence de la méthode de Lagrange avec la méthode plus conventionnelle décrite au début de la section. Cependant, l'intérêt de la méthode de Lagrange consiste à ne pas éliminer λ d'une façon dissymétrique, mais plutôt à l'utiliser pour décrire toutes les variables en respectant les symétries du problème. Dans ce cas, la recherche des solutions du problème devient beaucoup plus aisée. C'est cette méthode que nous allons appliquer pour la résolution du problème des microétats.

3.4 La fonction de partition

Écrivons les contraintes (3.3)-(3.4) sous une forme analogue à l'Éq. (3.8) :

$$h_1 \equiv N_1 + N_2 + \dots + N_p - N = 0, \quad (3.29)$$

$$h_2 \equiv N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 + \dots + N_p \varepsilon_p - U = 0. \quad (3.30)$$

D'autre part, au lieu de chercher le maximum du nombre des microétats, nous chercherons le maximum de l'entropie correspondante, puisque les deux quantités sont équivalentes [Éq. (2.17)] :

$$\frac{S}{k} = \ln \Omega = \ln(N!) - \sum_{i=1}^p \ln(N_i!). \quad (3.31)$$

Comme N et les N_i sont des quantités grandes, on peut utiliser pour la quantité $\ln(n!)$ l'approximation de Stirling (2.7) :

$$\frac{S}{k} = N \ln N - N - \sum_{i=1}^p \left(N_i \ln N_i - N_i \right). \quad (3.32)$$

On introduit deux multiplicateurs de Lagrange, qu'on désignera par $\ln \alpha$ et $-\beta$ et qui multiplient h_1 et h_2 . La nouvelle fonction à maximiser est, d'après l'Éq. (3.26) :

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{S}}{k} &= \frac{S}{k} + (\ln \alpha)h_1 - \beta h_2 \\ &= N \ln N - N - \sum_{i=1}^p (N_i \ln N_i - N_i) + (\ln \alpha) \left(\sum_{i=1}^p N_i - N \right) - \beta \left(\sum_{i=1}^p N_i \varepsilon_i - U \right). \end{aligned} \quad (3.33)$$

En tenant compte du fait que N et U sont des constantes, les Éqs. (3.27) s'écrivent :

$$\begin{aligned} d\left(\frac{\tilde{S}}{k}\right) &= - \sum_{i=1}^p (\ln N_i - \ln \alpha + \beta \varepsilon_i) dN_i + \left(\sum_{i=1}^p N_i - N \right) d(\ln \alpha) - \left(\sum_{i=1}^p N_i \varepsilon_i - U \right) d\beta \\ &= 0, \end{aligned} \quad (3.34)$$

d'où on obtient les p équations

$$\ln N_i - \ln \alpha + \beta \varepsilon_i = 0, \quad i = 1, \dots, p, \quad (3.35)$$

et les deux équations de contrainte (3.29)-(3.30).

Les Éqs. (3.35) donnent les valeurs des N_i , exprimées en fonction de α , β et ε_i :

$$N_i = \alpha e^{-\beta \varepsilon_i}. \quad (3.36)$$

L'expression de α peut être obtenue en notant que la somme des N_i est égale à N [Éq. (3.29)] :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^p N_i &= N = \alpha \sum_{i=1}^p e^{-\beta \varepsilon_i}, \\ \alpha &= \frac{N}{\sum_{i=1}^p e^{-\beta \varepsilon_i}}. \end{aligned} \quad (3.37)$$

La constante α , entrant dans l'un des multiplicateurs de Lagrange, a ainsi été déterminée d'une façon complètement symétrique par rapport aux indices i .

Le dénominateur dans l'expression de α est désigné par le symbole Z :

$$Z = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}. \quad (3.38)$$

Cette quantité fait intervenir une somme par rapport aux points de l'espace des phases. Elle est appelée *somme des états* ou plus communément *fonction de partition d'une particule*. Elle joue un rôle fondamental en physique statistique, car, comme on le verra, toutes les grandeurs physiques à l'équilibre se calculent par son intermédiaire.

Le nombre des particules dans la case i est donné par l'expression (3.36) :

$$N_i = N \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}} = \frac{N}{Z} e^{-\beta \varepsilon_i}. \quad (3.39)$$

Le multiplicateur de Lagrange β sera déterminé dans la section 3.6 ; son signe devrait être positif afin que le nombre des particules N_i soit une fonction décroissante pour les grandes valeurs de l'énergie. En effet, dans le spectre d'énergie des particules, ce sont les faibles valeurs de l'énergie qui sont favorisées (beaucoup plus de particules avec une énergie faible), phénomène que nous avons souligné dans les chapitres 1 (Sect. 1.6) et 2 (fin Sect. 2.4).

3.5 Valeurs moyennes, entropie, énergie interne

Considérons maintenant une quantité physique additive A (vecteur position, vecteur vitesse, énergie, moment cinétique, etc.). Supposons que A , relativement à une particule, prend une valeur bien déterminée dans chacune des cases de l'espace des phases, sa valeur étant A_i dans la case i . La valeur moyenne par particule de A dans le gaz, que nous désignons par $\langle A \rangle$ ou \bar{A} , est égale à la somme de toutes ses valeurs prises par chacune des particules du gaz divisée par le nombre total des particules. Ainsi, dans la case 1 il y a N_1 particules et la valeur de A y est égale à A_1 ; par conséquent, la valeur totale de A dans la case 1 est égale à $N_1 A_1$. Dans la case 2, sa valeur totale est $N_2 A_2$, etc.. La valeur totale de A dans le gaz est $N_1 A_1 + N_2 A_2 \cdots + N_p A_p$. Sa valeur moyenne est obtenue en divisant cette somme par le nombre total N des particules :

$$\langle A \rangle = \bar{A} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^p N_i A_i. \quad (3.40)$$

En remplaçant N_i par son expression (3.39), on trouve :

$$\langle A \rangle = \bar{A} = \frac{\sum_i A_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}} = \frac{1}{Z} \sum_i A_i e^{-\beta \varepsilon_i}. \quad (3.41)$$

La fonction de partition apparaît ainsi dans tous les calculs de valeur moyenne.

En utilisant l'expression des N_i dans l'Éq. (3.32), on peut en déduire la valeur de l'entropie :

$$\frac{S}{k} = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i$$

$$\begin{aligned}
&= N \ln N - \sum_i N_i \ln \left(N Z^{-1} e^{-\beta \varepsilon_i} \right) \\
&= N \ln N - \sum_i N_i \left(\ln N - \ln Z - \beta \varepsilon_i \right) \\
&= N \ln N - \left(\ln N - \ln Z \right) \sum_i N_i + \beta \sum_i N_i \varepsilon_i. \tag{3.42}
\end{aligned}$$

Mais, $\sum_i N_i = N$ et $\sum_i N_i \varepsilon_i = U$ [Éqs. (3.3)-(3.4)], d'où :

$$S = Nk \ln Z + \beta k U. \tag{3.43}$$

Le nombre des microétats Ω (correspondant à l'équilibre) est donné par la relation (3.31) :

$$\Omega = Z^N e^{\beta U}. \tag{3.44}$$

L'énergie interne se calcule à partir de la relation (3.4), en y remplaçant les N_i par leur expression (3.39) :

$$\begin{aligned}
U &= \sum_i N_i \varepsilon_i = \sum_i \frac{N}{Z} e^{-\beta \varepsilon_i} \varepsilon_i = \frac{N}{Z} \sum_i \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} \\
&= -\frac{N}{Z} \sum_i \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta \varepsilon_i} = -\frac{N}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} = -\frac{N}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_V. \tag{3.45}
\end{aligned}$$

Dans les calculs précédents, nous avons utilisé le fait que les énergies ε_i sont indépendantes du paramètre β , lequel ne dépend pas des indices i , ce qui nous a permis de sortir la dérivation par rapport à β à l'extérieur de la somme. L'indice V placé dans la dernière expression signifie que la dérivation par rapport à β doit se faire à volume (spatial) constant ; bien que dans l'expression (3.38) de la fonction de partition le volume n'apparaît pas explicitement (à cause de la sommation par rapport à un indice discret), il est évident que la sommation par rapport aux variables de position doit se faire à l'intérieur du volume V où le gaz se trouve enfermé ; au cours de la dérivation par rapport à β , ce volume ne doit pas subir de modification. Finalement, en notant le fait que $Z^{-1} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$ représente la dérivée du logarithme de Z , on peut écrire l'expression de U sous la forme suivante :

$$U = -N \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right)_V. \tag{3.46}$$

Les expressions de S [Éq. (3.43)] et de U [Éq. (3.46)] nous permettent aussi de trouver des relations plus détaillées entre elles. Calculons la dérivée de S par rapport à β à volume

constant :

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_V &= Nk \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z\right)_V + kU + \beta k \left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_V \\
 &= -kU + kU + \beta k \left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_V \\
 &= \beta k \left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_V.
 \end{aligned} \tag{3.47}$$

En passant aux différentielles à volume constant, on obtient :

$$(dS)_V = \beta k (dU)_V. \tag{3.48}$$

(On a supposé qu'à volume constant, ainsi qu'à nombre de particules constant, il n'y a pas d'autre paramètre que β qui puisse subir des variations.) En divisant dS par dU , ou inversement, on en déduit les relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = k\beta, \tag{3.49}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \frac{1}{k\beta}. \tag{3.50}$$

Elles nous donnent les lois de variations relatives de l'entropie et de l'énergie interne, à volume constant, en fonction du paramètre β . Leur signification ne pourra être clarifiée que lorsque celle de β est élucidée.

Afin de déterminer le paramètre β en fonction de quantités physiques, nous calculerons la valeur moyenne de l'énergie cinétique des particules du système, qui est liée à l'agitation thermique microscopique du gaz.

3.6 Identification de la température

On veut calculer la valeur moyenne de l'énergie cinétique des particules du gaz. Celle-ci est déterminée à partir de la quantité $\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2$, qui sera moyennée par rapport à tous les points de l'espace des phases. En utilisant la formule des valeurs moyennes (3.41), on trouve :

$$\bar{E}_c = \frac{1}{\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}} \sum_i \frac{1}{2} m \mathbf{v}_i^2 e^{-\beta \varepsilon_i}, \tag{3.51}$$

les sommations étant étendues à tous les points de l'espace des phases. Or, pour une particule d'énergie ε_i , nous avons la formule (3.1) :

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2} m \mathbf{v}_i^2 + E_p(\mathbf{r}_i), \tag{3.52}$$

où $E_p(\mathbf{r}_i)$ est l'énergie potentielle de la particule à la position \mathbf{r}_i . (Elle est nulle dans le cas d'un gaz parfait isolé.)

D'autre part, le volume de chaque case de l'espace des phases est six-dimensionnel et est égal à $\Delta V \Delta V_v = \Delta x \Delta y \Delta z \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$ (section 2.2). Multiplions le numérateur et le dénominateur de l'expression (3.51) par ce volume élémentaire :

$$\overline{E}_c = \frac{\sum_i \Delta x \Delta y \Delta z \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z \frac{1}{2} m \mathbf{v}_i^2 e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_j \Delta x \Delta y \Delta z \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z e^{-\beta \varepsilon_j}}. \quad (3.53)$$

Puisque ce volume élémentaire est extrêmement petit, on peut prendre la limite du continuum, en le faisant tendre vers zéro. Dans ce cas, les sommations discrètes par rapport à i ou j tendent vers des intégrales six-dimensionnelles par rapport à x, y, z, v_x, v_y et v_z :

$$\begin{aligned} \overline{E}_c &= \frac{\int dx dy dz dv_x dv_y dv_z \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 e^{-\beta \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 - \beta E_p(\mathbf{r})}}{\int dx dy dz dv_x dv_y dv_z e^{-\beta \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 - \beta E_p(\mathbf{r})}} \\ &= \frac{\int dx dy dz e^{-\beta E_p(\mathbf{r})} \int dv_x dv_y dv_z \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 e^{-\beta \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2}}{\int dx dy dz e^{-\beta E_p(\mathbf{r})} \int dv_x dv_y dv_z e^{-\beta \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2}}. \end{aligned} \quad (3.54)$$

Le domaine d'intégration des variables x, y et z est le volume spatial total V du récipient où se trouve le gaz. Les variables v_x, v_y et v_z sont généralement intégrées de $-\infty$ à $+\infty$. On constate que les intégrales dans l'espace des positions et dans l'espace des vitesses se sont factorisées. Les intégrales dans l'espace des positions étant les mêmes au numérateur et au dénominateur se simplifient. (Si $E_p = 0$, l'intégrale correspondante donne tout simplement le volume spatial V du récipient où se trouve le gaz.) L'expression de \overline{E}_c devient :

$$\overline{E}_c = \frac{\int dv_x dv_y dv_z \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 e^{-\beta \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2}}{\int dv_x dv_y dv_z e^{-\beta \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2}}. \quad (3.55)$$

Or, $\mathbf{v}^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ et de nouveau des factorisations apparaissent ($e^{-\beta \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2} = e^{-\beta \frac{1}{2} m v_x^2} \times e^{-\beta \frac{1}{2} m v_y^2} \times e^{-\beta \frac{1}{2} m v_z^2}$) :

$$\begin{aligned} \overline{E}_c &= \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} dv_x e^{-\beta \frac{1}{2} m v_x^2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_y e^{-\beta \frac{1}{2} m v_y^2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_z e^{-\beta \frac{1}{2} m v_z^2}} \\ &\times \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \frac{1}{2} m v_x^2 e^{-\beta \frac{1}{2} m v_x^2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_y e^{-\beta \frac{1}{2} m v_y^2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_z e^{-\beta \frac{1}{2} m v_z^2} \right. \\ &+ \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \frac{1}{2} m v_y^2 e^{-\beta \frac{1}{2} m v_y^2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x e^{-\beta \frac{1}{2} m v_x^2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_z e^{-\beta \frac{1}{2} m v_z^2} \\ &+ \left. \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \frac{1}{2} m v_z^2 e^{-\beta \frac{1}{2} m v_z^2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x e^{-\beta \frac{1}{2} m v_x^2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_y e^{-\beta \frac{1}{2} m v_y^2} \right\} \\ &= \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} dv_x e^{-\beta \frac{1}{2} m v_x^2}} \times \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \frac{1}{2} m v_x^2 e^{-\beta \frac{1}{2} m v_x^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} dv_y e^{-\beta \frac{1}{2} m v_y^2}} \times \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \frac{1}{2} m v_y^2 e^{-\beta \frac{1}{2} m v_y^2} \\
& + \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} dv_z e^{-\beta \frac{1}{2} m v_z^2}} \times \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \frac{1}{2} m v_z^2 e^{-\beta \frac{1}{2} m v_z^2}.
\end{aligned} \tag{3.56}$$

Les intégrales par rapport à v_x , v_y et v_z donnent les mêmes contributions; c'est une conséquence de l'isotropie de l'espace des vitesses où aucune direction particulière n'est privilégiée. (L'énergie potentielle ne contient pas de termes dépendant du vecteur vitesse.) Les variables v_x , v_y et v_z apparaissant dans ces intégrales étant des variables muettes et les bornes d'intégration étant les mêmes partout, il suffit de faire les changements de variable $v_x \rightarrow v$, $v_y \rightarrow v$, $v_z \rightarrow v$. On obtient :

$$\begin{aligned}
\overline{E}_c & = 3 \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} dv e^{-\beta \frac{1}{2} m v^2}} \times \int_{-\infty}^{\infty} dv \frac{1}{2} m v^2 e^{-\beta \frac{1}{2} m v^2} \\
& = - \frac{3}{\int_{-\infty}^{\infty} dv e^{-\beta \frac{1}{2} m v^2}} \times \frac{\partial}{\partial \beta} \int_{-\infty}^{\infty} dv e^{-\beta \frac{1}{2} m v^2}.
\end{aligned} \tag{3.57}$$

On constate à ce niveau la nécessité d'avoir un signe positif pour β , sinon chacune des intégrales serait une quantité divergente tendant vers l'infini. En effectuant dans l'intégrale le changement de variable $v = u \sqrt{\frac{2}{\beta m}}$, on trouve :

$$\begin{aligned}
\overline{E}_c & = - \frac{3}{\sqrt{\frac{2}{\beta m}} \int_{-\infty}^{\infty} du e^{-u^2}} \times \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \sqrt{\frac{2}{\beta m}} \right) \int_{-\infty}^{\infty} du e^{-u^2} \\
& = \frac{3}{2\beta}.
\end{aligned} \tag{3.58}$$

(Nous n'avons pas eu besoin de calculer explicitement l'intégrale; celle-ci est appelée intégrale gaussienne et se calcule par diverses méthodes; sa valeur est $\sqrt{\pi}$.)

Le paramètre β est ainsi directement relié à la valeur moyenne par particule de l'énergie cinétique du gaz, qui est une grandeur positive. Or, pour désigner cette quantité, on avait introduit un autre paramètre, appelé température [Éq. (1.4)]. En comparant les deux formules on trouve (le gaz étant monoatomique) :

$$\overline{E}_c = \frac{3}{2\beta} = \frac{3}{2} kT, \tag{3.59}$$

d'où :

$$\beta = \frac{1}{kT}. \tag{3.60}$$

Le paramètre β est donc inversement proportionnel à la température T .

La méthode des multiplicateurs de Lagrange nous a permis de résoudre entièrement le problème de la détermination de l'état d'équilibre du système en maintenant la symétrie entre les variables de toutes les particules, la température étant le paramètre permettant la description correspondante du système.

En revenant aux Éqs. (3.48), (3.49) et (3.50), elles deviennent, après avoir remplacé β en fonction de T :

$$(dS)_V = \frac{1}{T}(dU)_V, \quad (3.61)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}, \quad (3.62)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T. \quad (3.63)$$

Ces équations nous donnent la loi de variation de l'entropie lorsqu'on fait varier l'énergie interne à volume constant. Une telle variation est généralement obtenue en apportant de l'énergie thermique externe au système, c'est-à-dire en le chauffant, ce qui tend à augmenter sa température. Puisque T est positif, les équations précédentes montrent qu'une augmentation de l'énergie interne à volume constant entraîne une augmentation de l'entropie; ce résultat est naturel, puisqu'une augmentation de l'énergie interne à volume constant signifie une augmentation de l'agitation thermique et donc de l'entropie. On peut aussi exprimer l'Éq. (3.61) en fonction du nombre des microétats. En utilisant la relation entre l'entropie et le nombre des microétats, $S = k \ln \Omega$ [Éq. (2.17)], on obtient :

$$(d\Omega)_V = \frac{1}{kT}\Omega(dU)_V. \quad (3.64)$$

Puisque $\Omega/(kT)$ est positif, $(d\Omega)_V$ est positif pour $(dU)_V$ positif; donc, le nombre des microétats est une fonction croissante de l'énergie interne à volume constant.

Dans le cas d'un gaz parfait isolé, l'énergie potentielle (externe) est nulle et l'énergie interne U devient identique à l'énergie cinétique totale du gaz. Or, celle-ci est égale, d'après la définition de la valeur moyenne par particule, $\bar{E}_c = E_{cT}/N$, et la définition de la température [Éq. (3.59)] pour un gaz monoatomique, à :

$$E_{cT} = N\bar{E}_c = \frac{3}{2}NkT, \quad (3.65)$$

d'où :

$$U = \frac{3}{2}NkT. \quad (3.66)$$

On constate, d'après le dernier résultat, que pour un gaz parfait isolé l'énergie interne est une fonction croissante de la température et ne dépend pas du volume occupé par le gaz. On en déduit :

$$dU = (dU)_V = \frac{3}{2}Nk dT \quad (3.67)$$

et en revenant aux Éqs. (3.61)-(3.64), on obtient :

$$(dS)_V = \frac{3}{2}Nk \frac{dT}{T}, \quad (3.68)$$

$$(d\Omega)_V = \frac{3}{2}N\Omega \frac{dT}{T}. \quad (3.69)$$

Ces relations montrent encore une fois que l'entropie et le nombre des microétats augmentent avec la température à volume constant.

En exprimant le paramètre β en fonction de la température et en notant que $\frac{\partial}{\partial\beta} = \frac{\partial T}{\partial\beta} \frac{\partial}{\partial T} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}$, la relation (3.46) entre l'énergie interne et la fonction de partition devient :

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right)_V. \quad (3.70)$$

La relation (3.43) entre l'entropie, l'énergie interne et la fonction de partition s'écrit :

$$S = Nk \ln Z + \frac{U}{T}. \quad (3.71)$$

Une grandeur qui joue un rôle important en physique statistique et en thermodynamique est *l'énergie libre* ou *la fonction de Helmholtz*, notée F et définie comme suit :

$$F = U - TS. \quad (3.72)$$

D'après la relation (3.71), elle s'exprime simplement en fonction de la température et de la fonction de partition :

$$F = -NkT \ln Z. \quad (3.73)$$

3.7 Exemples

Nous considérons dans cette section deux exemples simples illustrant le calcul de la fonction de partition.

Comme premier exemple, considérons un système à l'équilibre à la température T et où toutes les cases de l'espace des phases ont la même énergie : $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \dots = \varepsilon_p = \varepsilon$. Il

correspond en fait à la plupart des cas que nous avons considérés au chapitre 2, section 2.4, où, en général, nous avons ignoré la présence de l'énergie. La fonction de partition (3.38) devient :

$$Z = \sum_{i=1}^p e^{-\beta\varepsilon} = e^{-\beta\varepsilon} \sum_{i=1}^p 1 = pe^{-\beta\varepsilon}. \quad (3.74)$$

Le nombre des particules dans la case i est donné par l'Éq. (3.39), où N représente le nombre total des particules du système :

$$N_i = \frac{Ne^{-\beta\varepsilon}}{pe^{-\beta\varepsilon}} = \frac{N}{p}, \quad (3.75)$$

qui est indépendant de i et signifie une distribution uniforme dans l'espace des phases, résultat déjà obtenu au chapitre 2.

L'énergie interne du système est, d'après l'Éq. (3.46) :

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -N \frac{\partial}{\partial \beta} (-\beta\varepsilon + \ln p) = N\varepsilon, \quad (3.76)$$

qui aurait pu aussi être obtenu ici à partir de la définition $U = \sum_i N_i \varepsilon_i$ [Éq. (3.45)].

L'entropie est, d'après l'Éq. (3.43) :

$$S = Nk \ln Z + k\beta U = Nk(\ln p - \beta\varepsilon) + Nk\beta\varepsilon = Nk \ln p. \quad (3.77)$$

En utilisant la relation (2.20), on en déduit le nombre des microétats à l'équilibre :

$$\Omega = e^{S/k} = p^N, \quad (3.78)$$

qui est égal, dans le cas de cet exemple particulier et à cause de l'approximation de Stirling (2.7) utilisée pour l'obtention des formules générales, au nombre total des microétats. Notons aussi que, dans cet exemple, l'énergie interne, l'entropie et le nombre des microétats sont indépendants de la température.

L'énergie libre [Éqs. (3.72)-(3.73)] est :

$$F = U - TS = -NkT \ln Z = N\varepsilon - NkT \ln p. \quad (3.79)$$

Comme deuxième exemple, considérons un espace des phases à trois cases. Ce genre de situation peut apparaître en mécanique quantique, où l'énergie est souvent quantifiée (c'est-à-dire prend des valeurs discrètes). Certains phénomènes physiques peuvent aussi produire des perturbations quantifiées dans les valeurs de l'énergie; (le phénomène du

paramagnétisme, qu'on étudiera dans la section suivante, en est une illustration;) dans de tels cas, on peut se limiter à l'étude du sous-espace des perturbations de l'énergie. En mécanique quantique, les cases de l'espace des phases correspondant aux diverses valeurs de l'énergie ou de ses perturbations sont aussi appelés *états*.

On suppose que les trois valeurs de l'énergie sont $\varepsilon_1 = 0$, $\varepsilon_2 = \varepsilon$, $\varepsilon_3 = 2\varepsilon$ ($\varepsilon > 0$). Le système étant en équilibre à la température T , la fonction de partition est :

$$Z = 1 + e^{-\varepsilon/(kT)} + e^{-2\varepsilon/(kT)}. \quad (3.80)$$

La quantité ε/k a la dimension d'une température et définit l'échelle de température du problème; elle est appelée *température caractéristique*. On pose :

$$\theta = \frac{\varepsilon}{k}; \quad (3.81)$$

Z devient :

$$Z = 1 + e^{-\theta/T} + e^{-2\theta/T}. \quad (3.82)$$

Le nombre total des particules étant N , les nombres des particules dans les trois cases sont, respectivement :

$$\begin{aligned} N_1 &= \frac{N}{1 + e^{-\theta/T} + e^{-2\theta/T}}, \\ N_2 &= \frac{N e^{-\theta/T}}{1 + e^{-\theta/T} + e^{-2\theta/T}}, \\ N_3 &= \frac{N e^{-2\theta/T}}{1 + e^{-\theta/T} + e^{-2\theta/T}}. \end{aligned} \quad (3.83)$$

A des températures beaucoup plus faibles que θ , $T \ll \theta$, les exponentielles $e^{-\theta/T}$ et $e^{-2\theta/T}$ tendent vers zéro et on obtient $N_1 \simeq N$, $N_2 \simeq 0$, $N_3 \simeq 0$; toutes les particules se trouvent dans la case (ou l'état) de plus faible énergie. A des températures beaucoup plus grandes que θ , $T \gg \theta$, les exponentielles tendent vers 1 et on obtient $N_1 \simeq N_2 \simeq N_3 \simeq N/3$; les particules sont distribuées uniformément dans les trois cases (ou états).

L'énergie interne est, d'après les Éqs. (3.45) ou (3.70) :

$$U = N\varepsilon \frac{e^{-\theta/T} + 2e^{-2\theta/T}}{(1 + e^{-\theta/T} + e^{-2\theta/T})}. \quad (3.84)$$

L'entropie est, d'après l'Éq. (3.71) :

$$S = Nk \left\{ \ln \left(1 + e^{-\theta/T} + e^{-2\theta/T} \right) + \frac{\theta}{T} \frac{(e^{-\theta/T} + 2e^{-2\theta/T})}{(1 + e^{-\theta/T} + e^{-2\theta/T})} \right\}. \quad (3.85)$$

L'énergie libre est, d'après l'Éq. (3.73) :

$$F = -NkT \ln \left(1 + e^{-\theta/T} + e^{-2\theta/T} \right). \quad (3.86)$$

A basses températures, U , S et F tendent vers 0. A hautes températures, U tend vers $N\varepsilon$, S tend vers $Nk \ln 3$ et F tend vers $-NkT \ln 3$.

3.8 Paramagnétisme

Nous étudions dans cette section une application de la fonction de partition, relative au phénomène du paramagnétisme.

Lorsqu'une particule chargée de masse m et de charge q décrit, sous l'effet d'une force extérieure, un mouvement de rotation circulaire, elle acquiert un moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$, défini par la relation

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{q}{2m} \mathbf{L}, \quad (3.87)$$

où \mathbf{L} est le moment (cinétique) orbital de la particule dans son mouvement de rotation et défini par $\mathbf{L} = m\mathbf{r} \wedge \mathbf{v}$, \mathbf{r} étant le vecteur position de la particule, calculé à partir du centre du cercle, et \mathbf{v} sa vitesse.

Lorsque le système précédent se trouve placé dans un champ d'induction magnétique extérieur \mathbf{B} , le moment magnétique de la particule interagit avec \mathbf{B} et donne lieu à une énergie potentielle effective égale à

$$E_\mu = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}, \quad (3.88)$$

qui contribue ainsi à l'énergie totale de la particule. Cette situation est couramment reproduite au niveau des atomes, dans lesquels les électrons décrivent, approximativement, des trajectoires circulaires autour des noyaux (Fig. 3.1).

Mais en plus de son moment orbital \mathbf{L} , l'électron possède aussi un moment cinétique interne, qu'on pourrait comprendre comme étant dû à la rotation de l'électron, représenté comme une sphère de rayon non nul, autour d'un de ses axes. Ce moment cinétique interne est appelé *spin* et représenté par le vecteur \mathbf{S} .

En choisissant le champ \mathbf{B} uniforme et dirigé suivant l'axe Oz , $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$, $B > 0$, et tenant compte de l'interaction complète de l'électron avec le champ d'induction magnétique, on trouve pour la projection de $\boldsymbol{\mu}$ sur l'axe Oz l'expression

$$\mu_z = -\frac{e}{2m}(L_z + 2S_z) - \frac{e^2 B}{4m}(x^2 + y^2), \quad (3.89)$$

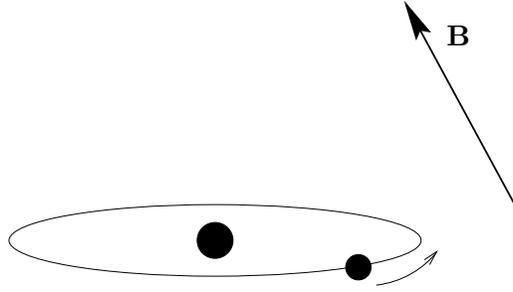


FIG. 3.1 – Électron d'un atome tournant autour du noyau sous l'effet de la force électrostatique coulombienne, l'ensemble étant placé en présence d'un champ d'induction magnétique extérieur \mathbf{B} .

où x et y sont les coordonnées de l'électron dans le plan Oxy , l'origine étant choisie à la position, supposée fixe, du noyau de l'atome, la charge de l'électron étant d'autre part $q = -e$, $e > 0$.

On peut facilement comprendre l'origine des divers termes dans l'expression (3.89). Le premier terme, proportionnel à L_z , provient du mouvement de rotation de l'électron autour du noyau avec une trajectoire circulaire de rayon $R = \sqrt{x^2 + y^2}$ et une pulsation ω_0 (reliée à L_z); c'est la projection sur l'axe Oz de la formule (3.87). Le deuxième terme, proportionnel à S_z , est une contribution similaire provenant de la rotation de l'électron autour de lui-même, faisant ainsi apparaître son spin \mathbf{S} ; le coefficient 2 est prédit par l'équation du mouvement relativiste de l'électron (équation de Dirac). Le troisième terme, proportionnel à $R^2 = x^2 + y^2$, provient de l'apparition d'un courant induit par le champ \mathbf{B} qui s'ajoute au courant déjà existant dû à la rotation de l'électron autour du noyau. Le champ \mathbf{B} exerce, d'après la loi de Laplace, une force magnétique sur l'électron et le fait tourner circulairement avec la pulsation

$$\Delta\omega = \frac{e}{2m}B. \quad (3.90)$$

Le mouvement de l'électron crée ainsi un courant induit par le champ \mathbf{B} . Si l'électron a déjà un mouvement circulaire, ce qui est le cas ici à cause de sa rotation autour du noyau, le courant induit s'ajoute (algébriquement) au courant existant. Le sens du courant induit peut être trouvé soit par la résolution directe de l'équation du mouvement de l'électron en présence de la force de Laplace, soit en invoquant la loi de Lenz : le courant induit s'oppose

à la cause qui lui a donné naissance ; il crée à son tour un champ d'induction magnétique \mathbf{B}_{ind} dont le sens sera l'opposé de celui de \mathbf{B} . On voit facilement que le courant induit doit tourner dans le sens négatif (l'opposé du sens trigonométrique) pour \mathbf{B} choisi suivant l'axe Oz positif. L'électron ayant une charge négative, sa vitesse de rotation induite sera dans le sens opposé à celui du courant, donc dans le sens positif, et égale à $v_{ind} = R\Delta\omega = \frac{e}{2m}B\sqrt{x^2 + y^2}$; le moment orbital correspondant est $L_{ind} = mRv_{ind} = eB(x^2 + y^2)/2$ et en reportant cette valeur dans la formule (3.87), où $q = -e$, on trouve le troisième terme de l'expression de μ_z [Éq. (3.89)].

La particularité de ce troisième terme, appelé aussi moment magnétique induit, est son signe négatif. Si les deux premiers termes de l'expression (3.89) étaient nuls, le moment magnétique résultant serait négatif, c'est-à-dire opposé au champ d'induction magnétique \mathbf{B} . Les substances qui vérifient une telle propriété sont appelées *diamagnétiques*. Mais, en général, pour la majeure partie des substances, la somme des deux premiers termes de l'expression (3.89) est différente de zéro. Il s'avère que quantitativement, lorsqu'elle est différente de zéro, elle est beaucoup plus importante que le terme diamagnétique négatif. Dans ce cas, on peut négliger le terme diamagnétique et étudier uniquement la contribution des deux premiers termes de l'expression (3.89). On considère désormais cette situation.

Pour évaluer la contribution des termes en L_z et S_z , on doit avoir recours à la mécanique quantique, qui régit les lois de la dynamique au niveau atomique. Au niveau quantique, le moment orbital et le spin sont des quantités quantifiées. L_z est un multiple entier de \hbar , constante de Planck [Éq. (1.41)] et S_z est égal à $\pm\hbar/2$:

$$\begin{aligned} L_z &= \hbar\ell_z, & \ell_z &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \\ S_z &= \hbar s_z, & s_z &= \pm \frac{1}{2}. \end{aligned} \tag{3.91}$$

Lorsque le champ d'induction magnétique \mathbf{B} est établi, le système, après un court intervalle de temps correspondant au régime de transition, tend vers un état d'équilibre correspondant au régime stationnaire ou permanent. Pour un système mécanique pur, l'état d'équilibre stable correspond au minimum de l'énergie potentielle, pour lequel la somme des forces appliquées est nulle et pour tout petit écart à partir de la position d'équilibre les forces qui apparaissent sont attractives vers la position d'équilibre, d'où la stabilité de cette dernière. En se référant à l'énergie potentielle (3.88), qui s'écrit mainte-

nant

$$E_\mu = -\mu_z B, \quad (3.92)$$

on constate que son minimum correspond au cas où $\mu_z > 0$ (le moment magnétique est essentiellement aligné suivant le sens de \mathbf{B}). Les substances pour lesquelles les moments magnétiques (en moyenne) sont alignés suivant la même direction que \mathbf{B} sont appelées *paramagnétiques*.

Si les atomes du gaz ou du solide étaient figés à leur position spatiale initiale, le champ d'induction magnétique \mathbf{B} aurait ainsi tendance à aligner tous les moments magnétiques de la substance suivant sa direction. Mais, en général, les atomes du gaz ou du solide ont un mouvement d'agitation thermique dont l'effet est de déstabiliser la position d'équilibre mécanique. Il apparaît ainsi une compétition entre le champ d'induction magnétique \mathbf{B} , qui tend à instaurer un ordre mécanique dans le système, et l'agitation thermique, qui tend à instaurer le maximum de désordre. Par conséquent, un certain nombre d'atomes continueront à avoir un moment magnétique dirigé suivant la direction opposée à celle de \mathbf{B} . Il est clair que l'effet de l'agitation thermique augmente avec la température. On peut prédire sans faire de calculs qu'à basse température la majorité des atomes auront un moment magnétique aligné suivant \mathbf{B} et qu'à haute température l'ordre aura complètement disparu, donc la moitié des atomes auront un moment magnétique aligné suivant \mathbf{B} et l'autre moitié auront un moment magnétique aligné suivant la direction opposée à \mathbf{B} . La physique statistique nous permet de calculer avec précision, à une température donnée, le pourcentage d'atomes qui auront leur moment magnétique dirigé suivant \mathbf{B} ou suivant sa direction opposée.

L'énergie ε d'un atome est composé essentiellement de quatre termes : l'énergie cinétique de translation de son centre d'inertie, $E_c(\mathbf{v})$; l'énergie potentielle de l'atome due à la présence d'un champ extérieur, tel que la pesanteur ou un champ électrique, dépendant de la position \mathbf{r} du centre d'inertie, $E_p(\mathbf{r})$; l'énergie interne de l'atome, due au mouvement de l'électron autour du noyau et de leur interaction mutuelle, E_{int} ; l'énergie potentielle d'interaction avec le champ d'induction magnétique (3.92), $E_\mu = -\mu_z B$. On a ainsi :

$$\varepsilon = E_c(\mathbf{v}) + E_p(\mathbf{r}) + E_{int} + E_\mu. \quad (3.93)$$

L'énergie interne du gaz est l'énergie totale de tous les atomes du système :

$$U = E_{cT} + E_{pT} + E_{int,T} + E_{\mu T},$$

$$= U_c + U_p + U_{int} + U_\mu. \quad (3.94)$$

La fonction de partition (3.38) d'un atome se calcule en sommant l'exponentielle $e^{-\beta\varepsilon}$ par rapport à toutes les valeurs possibles de l'énergie ε , ce qui revient à sommer ou à intégrer par rapport aux diverses variables, qui entrent dans son expression (3.93), dans le domaine accessible de l'espace des phases. Or à cause du caractère additivement séparable de l'expression de ε en plusieurs termes, dépendant chacun de variables indépendantes, l'exponentielle $e^{-\beta\varepsilon}$ se factorise en plusieurs exponentielles indépendantes, chacune étant concernée par une sommation ou une intégration indépendante des autres. De ce fait, la fonction de partition se factorise à son tour en plusieurs facteurs indépendants, chacun recevant des contributions d'un type particulier d'énergie :

$$Z = Z_c Z_p Z_{int} Z_\mu, \quad (3.95)$$

les indices dans le deuxième membre correspondant à ceux de l'Éq. (3.93).

De même, d'après les relations (3.71), (3.94) et (3.95), on voit facilement que l'entropie se sépare à son tour additivement en plusieurs termes indépendants :

$$S = S_c + S_p + S_{int} + S_\mu. \quad (3.96)$$

Une séparation analogue s'opère aussi pour l'énergie libre F [Éqs. (3.72)-(3.73)] :

$$F = F_c + F_p + F_{int} + F_\mu. \quad (3.97)$$

Ces propriétés générales de séparation additive ou de factorisation permettent de réduire l'étude du système au sous-espace de l'espace des phases relatif aux variables qui nous intéressent particulièrement, tout en maintenant les mêmes relations entre les diverses grandeurs, telles que l'énergie interne, la fonction de partition, l'entropie, l'énergie libre, etc., toutes réduites à ce sous-espace. Ainsi, nous sommes intéressés dans le présent problème aux propriétés des atomes relatives au moment magnétique, indépendamment des autres variables. En calculant la valeur moyenne du moment magnétique d'après la formule (3.41), les exponentielles correspondant aux autres variables se simplifient du numérateur et du dénominateur et tout se passe comme si la fonction de partition de l'atome était composée uniquement du facteur Z_μ de l'expression (3.95). Parallèlement, l'énergie interne correspondante sera U_μ , l'entropie, S_μ , et l'énergie libre, F_μ . Des simplifications similaires avaient aussi été rencontrées lors du calcul de la valeur moyenne

de l'énergie cinétique (section 3.6), l'énergie potentielle et les variables de position ayant disparu au cours du calcul. Dans la mesure où aucune confusion ne peut en résulter, nous omettrons dans la suite du problème l'indice μ de toutes les grandeurs précédentes.

Dans la suite du problème, nous nous limiterons au cas des atomes pour lesquels le moment orbital est nul ($L_z = 0$). Dans ce cas, le moment magnétique μ_z ne peut prendre que deux valeurs possibles [Éqs. (3.89) et (3.91)] (nous rappelons que le terme diamagnétique est négligé) :

$$\mu_z = \mu_{\pm} = \pm\mu, \quad \mu = \frac{e\hbar}{2m}. \quad (3.98)$$

μ_+ , qui est positif, correspond à un moment magnétique aligné suivant la direction de \mathbf{B} ; μ_- , qui est négatif, correspond à un moment magnétique ayant une direction opposée à celle de \mathbf{B} . Les valeurs correspondantes de l'énergie sont [Éq. (3.92)] :

$$\varepsilon_+ = -\mu_+B = -\mu B, \quad \varepsilon_- = -\mu_-B = \mu B. \quad (3.99)$$

La fonction de partition (réduite au sous-espace du moment magnétique) contient une somme sur deux états possibles de l'énergie, ε_+ et ε_- :

$$\begin{aligned} Z &= e^{-\beta\varepsilon_+} + e^{-\beta\varepsilon_-} \\ &= e^{+\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}. \end{aligned} \quad (3.100)$$

Il est avantageux de définir la variable sans dimension

$$x = \beta\mu B = \frac{\mu B}{kT}. \quad (3.101)$$

Le nombre d'atomes se trouvant dans chacun des états précédents est [Éq. (3.39)] :

$$N_+ = N \frac{e^x}{e^x + e^{-x}}, \quad N_- = N \frac{e^{-x}}{e^x + e^{-x}}. \quad (3.102)$$

On en déduit :

$$\frac{N_+}{N_-} = e^{2x} \geq 1. \quad (3.103)$$

Par conséquent, le nombre des atomes avec moment magnétique aligné suivant \mathbf{B} est supérieur à celui des atomes avec moment magnétique aligné suivant la direction opposée à celle de \mathbf{B} . Ce résultat est naturel, car la configuration avec moment magnétique μ_+ a une énergie inférieure à celle où le moment magnétique est μ_- ($\varepsilon_+ < 0 < \varepsilon_-$) et nous

savons, d'après la formule (3.39), que les énergies les plus faibles (algébriquement) sont les plus favorisées dans la répartition des particules dans l'espace des phases. Nous déduisons que le gaz (ou la substance, en général) est paramagnétique, quelle que soit la température.

La valeur moyenne du moment magnétique est [Éqs. (3.40)-(3.41)] :

$$\begin{aligned} \langle \mu_z \rangle = \bar{\mu} &= \frac{1}{N}(N_+\mu_+ + N_-\mu_-) = \frac{1}{(e^x + e^{-x})}(\mu e^x - \mu e^{-x}) \\ &= \mu \tanh x. \end{aligned} \quad (3.104)$$

On définit l'*aimantation* du gaz, notée \mathbf{M} , comme la somme des moments magnétiques des atomes par unité de volume :

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_i N_i \boldsymbol{\mu}_i, \quad (3.105)$$

où N_i représente le nombre des atomes avec moment magnétique $\boldsymbol{\mu}_i$. Dans le cas présent, on trouve :

$$\begin{aligned} M_z &= M = \frac{1}{V}(N_+\mu_+ + N_-\mu_-) = \frac{N}{V}\bar{\mu} \\ &= n\bar{\mu}, \end{aligned} \quad (3.106)$$

où on a introduit la densité volumique (spatiale) des atomes :

$$n = \frac{N}{V}. \quad (3.107)$$

On a tracé sur la figure 3.2 les valeurs des rapports N_+/N et N_-/N suivant les valeurs de $x = \frac{\mu B}{kT}$.

On constate qu'aux hautes températures ou pour les petites valeurs de B , $N_+ \simeq N_- \simeq N/2$, tandis qu'aux basses températures ou pour les grandes valeurs de B , $N_+ \simeq N$, $N_- \simeq 0$.

On a tracé sur la figure 3.3 la variation de $\bar{\mu}/\mu$ suivant $x = \frac{\mu B}{kT}$.

Les comportements asymptotiques des diverses quantités peuvent aussi être étudiées analytiquement, en faisant des développements limités des fonctions exponentielles. Pour x petit, on a :

$$\begin{aligned} e^{\pm x} &\simeq 1 \pm x + \frac{1}{2}x^2 + \dots, \\ \frac{N_+}{N} &\simeq \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\mu B}{kT}\right), \quad \frac{N_-}{N} \simeq \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\mu B}{kT}\right), \\ \bar{\mu} &\simeq \frac{\mu^2 B}{kT}, \quad M = n \frac{\mu^2 B}{kT}. \end{aligned} \quad (3.108)$$

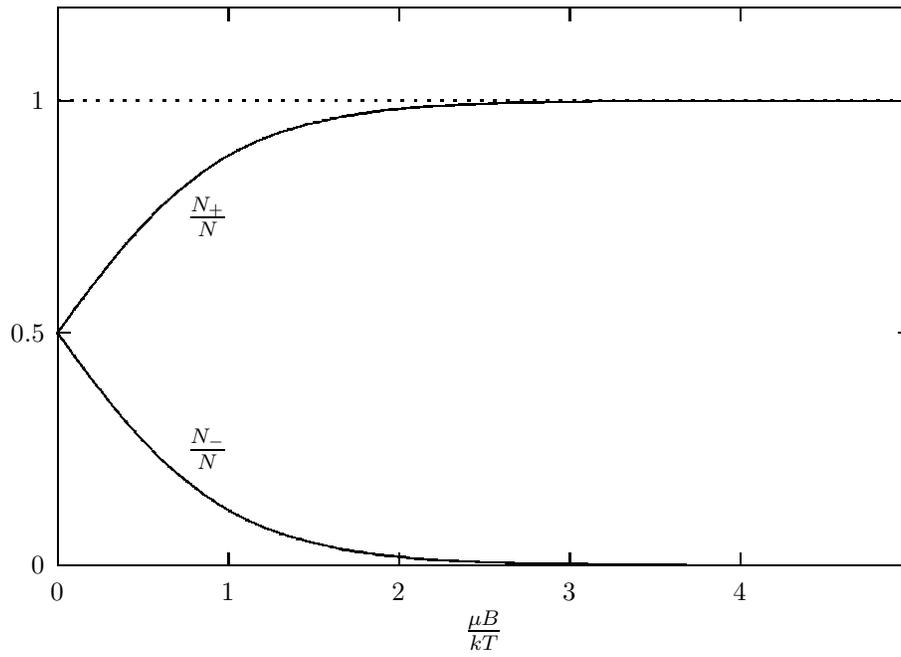


FIG. 3.2 – Variations de N_+/N et de N_-/N suivant $x = \frac{\mu B}{kT}$.

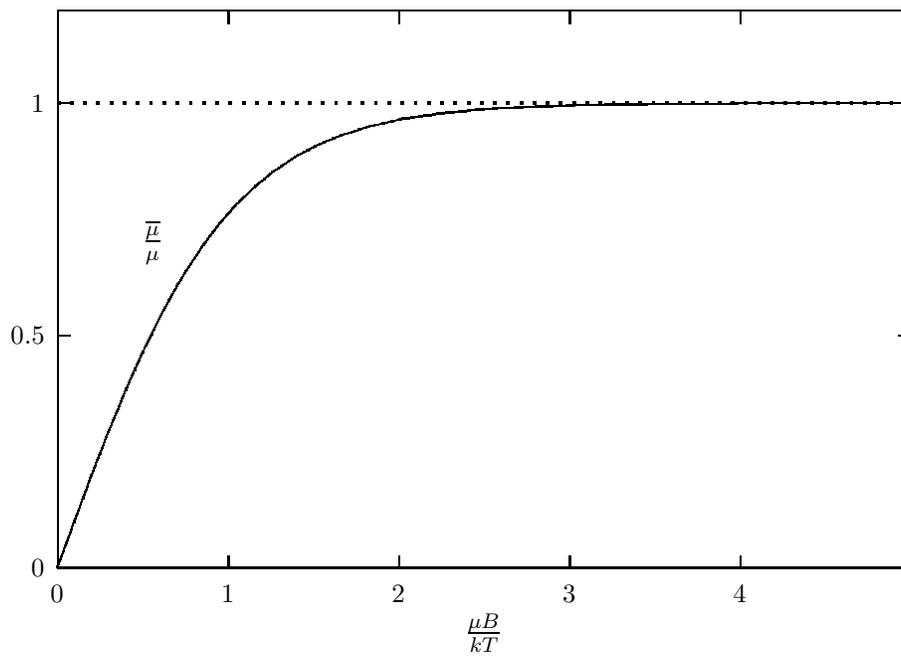


FIG. 3.3 – Variation de $\bar{\mu}/\mu$ suivant $x = \frac{\mu B}{kT}$.

Pour x grand, on a :

$$\begin{aligned} e^{-x} &\ll 1, & \frac{1}{e^x + e^{-x}} &= \frac{1}{e^x(1 + e^{-2x})} \simeq \frac{1}{e^x}(1 - e^{-2x}), \\ \frac{N_+}{N} &\simeq 1 - e^{-2\mu B/(kT)}, & \frac{N_-}{N} &\simeq e^{-2\mu B/(kT)}, \\ \bar{\mu} &\simeq \mu(1 - 2e^{-2\mu B/(kT)}), & M &\simeq n\mu(1 - 2e^{-2\mu B/(kT)}). \end{aligned} \quad (3.109)$$

On note qu'aux hautes températures ou pour les faibles valeurs de B , $\bar{\mu}$ et M sont proportionnels à B . On définit dans ce cas la *susceptibilité magnétique*, notée χ_m , par la relation

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H}, \quad (3.110)$$

où \mathbf{H} est le champ magnétique, $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$, μ_0 étant la perméabilité du vide ($\frac{\mu_0}{4\pi} = 10^{-7}$ USI). On déduit de l'Éq. (3.108) :

$$\chi_m = \frac{n\mu^2\mu_0}{kT}. \quad (3.111)$$

La dépendance de χ_m en $1/T$ (les hautes températures correspondant en fait à la température ambiante) fut découverte expérimentalement par Pierre Curie en 1895 pour un vaste ensemble de substances. Elle est connue sous le nom de *la loi de Curie*.

Aux basses températures ou pour les grandes valeurs de B , la valeur moyenne du moment magnétique tend vers une limite constante ($\bar{\mu} \rightarrow \mu$), appelée *limite de saturation*, indépendante de B et de T .

Ces résultats sont conformes à l'analyse qualitative initiale. Aux basses températures, les atomes ont des vitesses d'agitation thermique faibles, donc sont presque immobiles. Le champ \mathbf{B} réussit à aligner les moments magnétiques de la plupart des atomes suivant sa direction, d'où le résultat $\bar{\mu} \simeq \mu$. Aux températures élevées, l'agitation thermique augmente et l'alignement complet est détruit ; la valeur moyenne $\bar{\mu}$, tout en restant positif, diminue.

L'application des calculs précédents aux atomes et molécules connus demande quelques généralisations. En effet, les atomes et les molécules ont en général plusieurs électrons tournant autour du noyau. En premier lieu, il faudrait tenir compte de la présence de tous ces électrons. En deuxième lieu, le principe d'exclusion de Pauli, valable en mécanique quantique, implique que certains électrons auront des valeurs de ℓ_z différents de 0, ce qui fait augmenter le nombre des états d'énergie à considérer. La méthode de calcul reste

cependant la même. En particulier, aux hautes températures (souvent correspondant à la température ambiante) les fonctions exponentielles présentes auront le même type de développement limité que dans les Éqs. (3.108) et la susceptibilité magnétique χ_m aura toujours une forme analogue à celle de l'Éq. (3.111), avec un coefficient multiplicatif supplémentaire tenant compte des effets correctifs précédents. La prédiction théorique apparaît alors en accord avec les valeurs expérimentales observées. Pour les gaz (tel que l'oxygène) χ_m est de l'ordre de 10^{-6} . Pour les solides (tels que le magnésium, l'aluminium, le tungstène, le titane, le platine) χ_m est de l'ordre de $10^{-5} - 10^{-4}$. En ce qui concerne les substances diamagnétiques, pour lesquelles la valeur moyenne du terme $(L_z + 2S_z)$ est nulle dans l'expression (3.89) de μ_z , on a les ordres de grandeur suivants : Pour les gaz (hydrogène, hélium, azote) $|\chi_m| \approx 10^{-9}$; pour les solides et liquides (sodium, cuivre, bismuth, diamant, mercure) $|\chi_m| \approx 10^{-6} - 10^{-5}$. Donc généralement, comme on le prédit théoriquement, les substances paramagnétiques ont une susceptibilité magnétique supérieure à celle (en module) des substances diamagnétiques.

Chapitre 4

Pression et équation d'état

4.1 Pression

Nous introduisons dans ce chapitre une nouvelle variable d'état, appelée pression, qui fait partie de l'ensemble des variables macroscopiques servant à décrire les propriétés des fluides.

Considérons une force appliquée sur une surface plane suivant une aire S par l'intermédiaire d'un piston (Fig. 4.1).

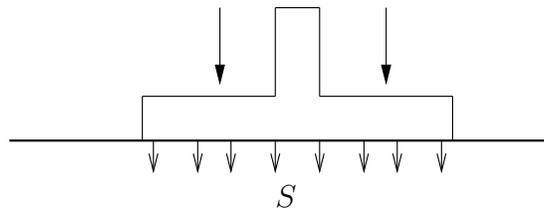


FIG. 4.1 – Piston exerçant une force sur une surface plane.

Si la force exercée est uniformément répartie sur S , on peut en déduire la force appliquée par unité de surface (ou densité surfacique de force), appelée aussi *pression* :

$$P = \frac{F}{S}. \quad (4.1)$$

La pression a la dimension d'une force par surface, ou, d'une façon équivalente, d'une énergie par volume, donc d'une densité volumique d'énergie :

$$[P] = \frac{[F]}{[S]} = \frac{[F][L]}{[S][L]} = \frac{[E]}{[V]}. \quad (4.2)$$

L'unité utilisée pour mesurer la pression dans le système d'unités internationales est le pascal, noté Pa : $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$. D'autres unités utilisées sont l'atmosphère, noté atm, le bar, noté bar et le centimètre de mercure, noté cmHg : $1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ atm} = 76 \text{ cmHg}$.

Si la force n'est pas uniformément répartie sur la surface, il faut décomposer celle-ci en éléments infinitésimaux dS et calculer la pression à partir de la force infinitésimale dF s'exerçant sur dS :

$$P = \frac{dF}{dS}, \quad (4.3)$$

ou,

$$dF = PdS. \quad (4.4)$$

Dans ce cas, la pression sera une fonction dépendant des points où elle s'applique.

Il est évident d'après les définitions et propriétés précédentes que la pression est une grandeur *intensive* (Ch. 1, Sect. 1.2).

La pression apparaît aussi dans les milieux fluides (gaz et liquides). Au niveau microscopique, les atomes (ou molécules), à cause de leur agitation thermique, viennent constamment percuter les parois du récipient où ils se trouvent et exercent ainsi une force continue sur elles ; par conséquent, au niveau macroscopique, le fluide exerce une pression sur les parois du récipient. Mais celle-ci peut aussi être définie à l'intérieur du fluide. Il suffit de plonger une surface-test d'aire ΔS à l'intérieur du fluide et de constater par mesure qu'une pression s'exerce sur elle. En faisant tendre la valeur de ΔS vers zéro, on constate que la force ΔF qui s'exerce sur elle tend aussi vers zéro, mais le rapport $\Delta F/\Delta S$, qui définit la pression, reste différent de zéro. On peut admettre ainsi l'existence de la pression à l'intérieur des fluides, indépendamment de la présence d'une surface-test. Si, à l'équilibre, un manomètre (appareil de mesure de la pression) est placé en un point donné du fluide, la pression mesurée ne change pas si on change son orientation. La pression est donc, à l'équilibre, une quantité scalaire, qui dépend uniquement du point où elle est considérée. D'autre part, à l'équilibre, la pression ne dépend pas du temps, comme toutes les autres grandeurs macroscopiques. On a ainsi $P = P(x, y, z) = P(\mathbf{r})$. La dépendance éventuelle de P de \mathbf{r} ou d'une de ses composantes apparaît lorsque le fluide est placé en présence d'un champ extérieur. Par exemple, sous l'effet de la pesanteur, P varie suivant la hauteur z considérée (mais souvent cet effet est négligé en première approximation).

Nous voulons maintenant obtenir une définition de la pression à partir des autres

grandeurs physiques déjà rencontrées. Pour cela, nous considérons un fluide à l'équilibre, enfermé dans un récipient dont l'une des parois, de surface S , peut se déplacer suivant l'axe Ox , le mouvement étant éventuellement réglable par l'intermédiaire d'un piston extérieur (Fig. 4.2).

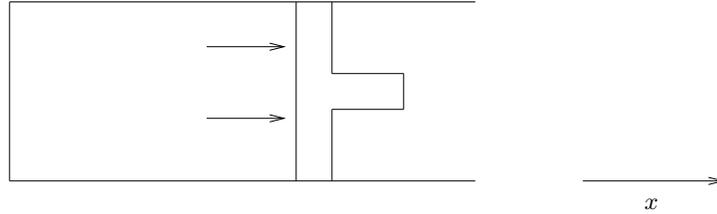


FIG. 4.2 – Paroi mobile sous l'effet de la pression.

Le fluide exerce, à l'équilibre, une pression P sur la paroi et par conséquent une force $F = PS$. (On suppose que la pression ne varie pas sur la paroi.) Si on laisse la paroi mobile, celle-ci se déplace sous l'effet global de la pression interne du fluide et de la pression externe du piston (qui ne sont pas en général égales). Après un déplacement élémentaire dx , la force due au fluide aura accompli un travail $\delta\mathcal{T}$ donné par la relation

$$\delta\mathcal{T} = F dx. \quad (4.5)$$

($\delta\mathcal{T}$ est algébrique ; dx est négatif si la pression extérieure est supérieure à la pression du fluide.) Cette relation nous permettrait de relier la pression du fluide au travail exécuté par celui-ci et par là à la variation de l'énergie interne du fluide. Toutefois, plusieurs conditions doivent être réunies avant d'aboutir au résultat souhaité.

Il faut souligner en premier lieu le fait que la force et la pression exercées sur la paroi, qui entrent dans le calcul du travail effectué, doivent être mesurées dans le référentiel où la paroi est fixe. Si v est la composante suivant l'axe des x de la vitesse d'un atome qui se dirige vers la paroi, mesurée dans le référentiel où le récipient est fixe mais la paroi mobile, et \bar{V} la vitesse (algébrique) de déplacement de la paroi ($\bar{V} > 0$ pour un déplacement vers la droite), la composante de la vitesse de l'atome suivant l'axe des x dans le référentiel où la paroi est fixe est donnée par la loi de composition des vitesses : $v' = v - \bar{V}$. Il est évident que lorsque la vitesse de déplacement de la paroi (vers la droite) augmente, la vitesse de rapprochement de l'atome vers la paroi diminue dans le référentiel où celle-ci est fixe. Or,

la pression exercée par les atomes sur la paroi dépend de leur vitesse de percussion de la paroi dans ce même référentiel ; il en sera de même du travail accompli par la force de pression correspondante. Si on veut que celui-ci nous renseigne sur la pression à l'équilibre du fluide, il est nécessaire qu'on ait $v' \simeq v$, c'est-à-dire que $|\bar{V}| \ll |v|$. Autrement dit, la paroi doit se déplacer avec une vitesse négligeable devant la vitesse d'agitation thermique. Pour réaliser cette condition, il est nécessaire de contrebalancer à chaque instant la pression interne du fluide exercée sur la paroi par une pression externe (d'où la nécessité du piston) qui ne laisse déplacer la paroi qu'avec une vitesse très faible, de telle sorte qu'on puisse supposer le fluide constamment en équilibre ; après un déplacement infinitésimal dx le fluide a alors le temps de se retrouver en équilibre. Une telle transformation du système est appelée *quasi-statique*.

Définition. Transformation quasi-statique : Une transformation qui correspond à une succession d'états d'équilibre infiniment voisins.

Lorsqu'une transformation quasi-statique permet aussi au système de pouvoir subir la transformation inverse, en repassant par les mêmes étapes et états antérieurs, toutes les grandeurs physiques retrouvant les mêmes valeurs que lors des étapes de la première transformation, elle est appelée *réversible*. (Une condition nécessaire évidente pour une transformation réversible est qu'il n'y ait pas de perte d'énergie par frottement.)

Définition. Transformation réversible : Une transformation quasi-statique qui peut aussi avoir lieu en sens inverse en repassant par les mêmes étapes et états antérieurs.

En revenant au travail élémentaire accompli, Éq. (4.5), nous adopterons pour la suite de notre étude la convention opposée, en introduisant la notion de *travail reçu*, quantité algébrique, qui est l'opposé du travail effectué :

$$\delta W = -\delta \mathcal{T} = -F dx. \quad (4.6)$$

Ainsi, si le système accomplit un travail positif, le travail reçu sera compté négativement.

Nous venons de voir que lorsque la vitesse de déplacement de la paroi est très faible (comparativement à la vitesse moyenne d'agitation thermique) la force exercée par le fluide sur la paroi dans le référentiel où celle-ci est fixe est presque la même que celle calculée dans le référentiel où le récipient est fixe ; dans ce cas, on peut utiliser la relation (4.1) entre la force F et la pression P , cette dernière étant la pression d'équilibre du fluide

à l'instant considéré. On obtient ainsi :

$$Fdx = PSdx. \quad (4.7)$$

Or, Sdx représente la variation dV du volume du fluide due au déplacement de la paroi :

$$Sdx = dV. \quad (4.8)$$

La transformation précédente vérifie les conditions d'une transformation quasi-statique, que nous supposons aussi réversible. La relation (4.6) devient :

$$(\delta W)_{revsb} = -PdV. \quad (4.9)$$

L'analyse précédente peut aussi s'appliquer dans le cas où une force extérieure, par l'intermédiaire du piston, pousse la paroi vers l'intérieur du fluide. Pour effectuer ce déplacement, la pression extérieure, P_{ext} , exercée par le piston, doit être supérieure ou égale à la pression interne du fluide : $P_{ext} \geq P$. Le travail reçu par le fluide pour un déplacement (algébrique) dx de la paroi sera (en négligeant l'énergie perdue par les effets de frottement et de dissipation) :

$$\delta W = -F_{ext}dx = -P_{ext}Sdx = -P_{ext}dV \geq -PdV, \quad (4.10)$$

l'inégalité résultant des faits que $P_{ext} \geq P$ et $dV \leq 0$. L'égalité n'a lieu que si la pression extérieure exercée par le piston est égale à chaque instant à la pression interne du fluide, de telle sorte qu'on puisse maintenir la paroi presque en équilibre au cours de son déplacement. Dans ce cas, on retrouve les conditions de réalisation d'une transformation quasi-statique ou réversible et par conséquent la relation (4.9).

L'Éq. (4.9) n'est cependant pas encore la forme finale de la relation cherchée entre la pression et d'autres grandeurs physiques. La raison en est qu'il n'existe pas de fonction d'état, c'est-à-dire une fonction explicite des variables d'état, appelée "travail", qui à son tour permettrait de définir la pression comme une de ses dérivées partielles. Le travail n'est défini que par l'intermédiaire de variations ou de différences entre un état initial et un état final, lesquelles dépendent aussi du chemin suivi entre les deux états considérés. C'est la raison de la représentation du travail reçu élémentaire dans les Éqs. (4.6) et (4.9) par le symbole δW et non dW , le symbole d étant réservé aux différentielles totales ou exactes. La variation d'une différentielle totale df entre un état initial et un état final

ne dépend pas du chemin suivi, mais seulement de la différence entre les valeurs que prend la fonction f dans les états final et initial. L'existence d'une différentielle total df est équivalente à l'existence d'une fonction f qui représente en fait dans notre cas une fonction d'état. Le travail reçu entre un état initial et un état final dépendant du chemin suivi (la démonstration mathématique de cette assertion sera donnée dans le chapitre 6, Sect. 6.6), on en déduit que le travail ne peut être une fonction d'état. Parmi les grandeurs physiques ayant la dimension de l'énergie, l'énergie interne U est une fonction d'état ; il est donc naturel de relier le premier membre de l'Éq. (4.9) à l'énergie interne.

Au cours de la transformation d'un système, la variation de l'énergie interne se décompose en général en deux parties : le travail reçu par le système et l'énergie thermique ou la quantité de chaleur reçue par le même système. Nous représenterons une quantité infinitésimale d'énergie thermique reçue par le symbole δQ . (Nous rappelons que l'origine et les mécanismes de transfert de l'énergie thermique, qui provient du rayonnement d'ondes électromagnétiques de faible fréquence et des collisions entre atomes, furent analysés dans le chapitre 1, section 1.6.2.) Comme le travail, la quantité de chaleur non plus n'est pas une fonction d'état et ses variations infinitésimales ne sont pas représentées par des différentielles totales. Nous avons ainsi l'égalité :

$$dU = \delta Q + \delta W, \quad (4.11)$$

qui traduit quantitativement le contenu du premier principe de la thermodynamique (Ch. 1, Sect. 1.5) concernant le système à l'étude.

Nous constatons que δW s'identifie à dU lorsque $\delta Q = 0$, autrement dit, lorsque le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur. Une transformation vérifiant cette propriété est appelée *adiabatique*.

Définition. Transformation adiabatique : Une transformation au cours de laquelle le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur.

Dans ce cas on a les égalités :

$$(\delta Q)_{ad} = 0, \quad (4.12)$$

$$(dU)_{ad} = \delta W. \quad (4.13)$$

Pour qu'il n'y ait pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur, il est nécessaire que le système soit thermiquement isolé (parois étanches à la chaleur).

Si, en plus, la transformation que subit le système est réversible, il peut être considéré à chaque instant comme étant en équilibre et en même temps complètement isolé du milieu extérieur, dans la mesure où il n'échange pas de chaleur avec celui-ci. Dans cette situation, on peut appliquer le deuxième principe de la thermodynamique : le système étant isolé et en équilibre, son entropie reste constante. Une telle transformation est appelée *isentropique*.

Propriété. Transformation adiabatique et réversible = Transformation à entropie constante (isentropique).

Il est important de noter le rôle de la transformation adiabatique dans le résultat précédent. Dans la mesure où lors d'une transformation réversible le système peut être considéré comme étant à chaque instant en équilibre, ne pourrait-on pas appliquer directement le deuxième principe de la thermodynamique sans avoir recours à l'adiabaticité ? La réponse est négative, car le deuxième principe s'applique à la totalité d'un système. Si le système en question échange de la chaleur avec le milieu extérieur, ceci signifie qu'il n'est pas isolé. Le deuxième principe pourra toujours être appliqué, mais seulement au système *total*, composé du système à l'étude et du milieu extérieur. En revanche, lorsque la transformation est adiabatique, le système à l'étude peut être considéré comme isolé, à condition de tenir compte de l'énergie mécanique reçue sous forme de travail.

Concernant l'énergie interne, le résultat précédent implique l'égalité suivante :

$$(dU)_{ad+revsb} = (dU)_S, \quad (4.14)$$

où l'indice S dans le deuxième membre signifie à entropie constante.

D'autre part, lors d'une transformation réversible, δW est donnée par l'Éq. (4.9), laquelle, combinée à l'Éq. (4.11) donne :

$$(dU)_{revsb} = \delta Q - PdV. \quad (4.15)$$

Dans le cas d'une transformation réversible et adiabatique, on peut en plus utiliser l'Éq. (4.12), ce qui donne :

$$(dU)_{ad+revsb} = -PdV. \quad (4.16)$$

Finalement, en utilisant le résultat (4.14), on obtient :

$$(dU)_S = -PdV, \quad (4.17)$$

qui est la relation cherchée entre la pression et la fonction d'état énergie interne. Cette relation peut aussi s'écrire sous la forme d'une dérivée partielle à entropie constante :

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (4.18)$$

La pression est donc donnée par la variation de l'énergie interne due à la variation du volume du fluide à entropie constante. D'autre part, nous avons aussi trouvé au chapitre 3, Sect. 3.6, l'expression de la variation de l'énergie interne due à la variation de l'entropie lorsque le volume est maintenu fixe [Éqs. (3.61), (3.62), (3.63)]. On peut supposer que l'énergie interne du fluide est une fonction de trois variables d'état indépendantes : le nombre total N des atomes du système, l'entropie S et le volume V occupé par le fluide. Une variation générale de l'énergie interne est obtenue lorsque ces trois variables subissent des variations indépendantes. Mais, dans la majeure partie de notre étude nous considérerons uniquement des transformations où le nombre des atomes du système ne change pas. Dans ce cas, la variation de l'énergie interne sera due aux variations indépendantes de l'entropie et du volume. Nous pouvons ainsi écrire :

$$dU = (dU)_V + (dU)_S, \quad (4.19)$$

où l'indice V signifie que la variation se fait à volume constant et l'indice S que la variation se fait à entropie constante. Or, $(dU)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS$ et $(dU)_S = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$, et l'équation précédente s'écrit :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV. \quad (4.20)$$

En remplaçant les dérivées partielles par leurs expressions respectives (3.63) et (4.18), l'Éq. (4.19) devient :

$$dU = TdS - PdV. \quad (4.21)$$

Cette relation, appelée aussi *identité thermodynamique*, donne la variation de l'énergie interne d'un système lorsque l'entropie et le volume varient d'une façon arbitraire, la transformation pouvant être réversible ou irréversible. Elle joue un rôle important en thermodynamique, car elle permet d'étudier l'évolution des systèmes lorsque ceux-ci passent d'un état d'équilibre à l'autre. L'autre intérêt de cette relation est qu'elle ne fait plus appel explicitement à la fonction de partition et donne les lois de variation directement entre les grandeurs physiques.

Une conséquence immédiate de l'Éq. (4.21) est obtenue lorsque la transformation est réversible. Dans ce cas on a :

$$(dU)_{reusb} = T(dS)_{reusb} - PdV. \quad (4.22)$$

En comparant cette équation à l'Éq. (4.15), valable pour les transformations réversibles, on obtient :

$$(dS)_{reusb} = \frac{\delta Q}{T}. \quad (4.23)$$

Par conséquent, lors d'une transformation réversible, la variation de l'entropie d'un système non isolé est entièrement due à la quantité de chaleur reçue par le système. Si $\delta Q > 0$, le système recevant effectivement de la chaleur, l'entropie augmente, ce qui est naturel, car l'apport de chaleur fait augmenter l'énergie interne et l'agitation thermique, et par là le nombre des microétats accessibles. En revanche, si $\delta Q < 0$, l'entropie diminue ; comme nous l'avons déjà souligné, ceci n'est pas en contradiction avec le deuxième principe de la thermodynamique, car le système en question n'est pas isolé ; seule l'entropie totale d'un système isolé ne peut décroître. Lorsque la transformation est adiabatique, $\delta Q = 0$ et la variation de l'entropie du système s'annule :

$$(dS)_{reusb+ad} = 0. \quad (4.24)$$

Ce résultat reste valable pour chaque sous-système faisant partie d'un système total et ayant des interactions adiabatiques réversibles avec les autres sous-systèmes. C'est un résultat particulier important, car nous avons vu que l'entropie d'un sous-système n'est pas conservée en général même si sa transformation est réversible. Il est directement lié à l'hypothèse que lors d'une transformation adiabatique un système (ou un sous-système) peut être considéré comme isolé.

Si la transformation n'est pas réversible, la relation (4.23) n'est plus valable. Dans le cas extrême où le système ne reçoit pas d'énergie thermique, on aura $\delta Q = 0$, mais $dS \neq 0$ à cause de l'irréversibilité. L'exemple le plus simple d'un tel processus est l'expérience de la détente d'un gaz isolé dans une enceinte, que nous avons vue au chapitre 1, Sect. 1.7 (Fig. 1.9). Le système n'effectue aucun travail et ne reçoit pas de l'énergie thermique du milieu extérieur ; par conséquent, d'après le premier principe de la thermodynamique [Éq. (4.11)] $dU = 0$. En utilisant l'identité thermodynamique (4.21), on en déduit :

$$dU = TdS - PdV = 0, \quad (4.25)$$

ce qui implique :

$$dS = \frac{P}{T}dV. \quad (4.26)$$

Comme la température et la pression sont des quantités positives, on constate qu'une augmentation du volume du gaz ($dV > 0$), qui se produit effectivement lors de la détente, entraîne une augmentation de l'entropie, ce qui est bien conforme à la nature irréversible de la transformation. Au niveau microscopique, l'augmentation du volume du gaz s'accompagne d'une augmentation du volume de l'espace des phases et du nombre des microétats accessibles.

L'identité thermodynamique (4.21) nous permet aussi de calculer la pression à partir de la fonction de partition. Pour cela, considérons la fonction énergie libre, définie par l'Éq. (3.72), $F = U - TS$, et déterminons sa variation générale en calculant sa différentielle :

$$dF = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT. \quad (4.27)$$

En utilisant l'identité thermodynamique (4.21), on obtient :

$$dF = -SdT - PdV. \quad (4.28)$$

Cette équation nous suggère de considérer F comme une fonction des deux variables indépendantes T et V (le nombre total N des atomes restant constant), S et P devant alors être exprimées en fonction de N , T et V .

On considère maintenant une transformation du système à température constante, appelée aussi *isotherme*.

Définition. Transformation isotherme : Transformation à température constante.

Lors d'une telle transformation $dT = 0$ et l'Éq. (4.28) devient :

$$(dF)_T = -PdV. \quad (4.29)$$

La variation de l'énergie libre au cours d'une transformation isotherme devient ainsi identique à la quantité de travail reçu par le système au cours d'une transformation réversible [Éq. (4.9)] (d'où l'appellation "énergie libre", signifiant énergie mécanique). On déduit de l'Éq. (4.29) la relation

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (4.30)$$

En remplaçant F par son expression en fonction de la fonction de partition [Éq. (3.73)], on obtient :

$$P = NkT \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Z \right)_T. \quad (4.31)$$

Si la fonction de partition est calculée et exprimée en fonction des deux variables indépendantes T et V (N restant constant), l'Éq. (4.31) nous permet de calculer P en fonction de N , V et T et par conséquent d'avoir une relation entre P , V , T et N . Une telle relation est appelée *équation d'état*. La section suivante sera consacrée à la détermination de l'équation d'état des gaz parfaits.

4.2 Équation d'état des gaz parfaits

Nous voulons calculer la pression d'un gaz parfait à l'équilibre, isolé de l'influence de forces extérieures. Pour appliquer la formule (4.31), nous avons besoin de connaître l'expression de la fonction de partition, calculée dans les mêmes conditions. Or, le calcul de celle-ci fut déjà effectuée en partie dans la section 3.6 lors du calcul de la valeur moyenne par particule de l'énergie cinétique. Nous rappelons d'abord brièvement les étapes suivies.

On introduit les notations $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$, $\Delta V_v = \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$, pour les volumes élémentaires des cases de l'espace des positions et de l'espace des vitesses. La fonction de partition d'une particule s'écrit :

$$Z = \sum_i e^{-\varepsilon_i/(kT)} = \frac{1}{\Delta V \Delta V_v} \sum_i \Delta V \Delta V_v e^{-\varepsilon_i/(kT)}, \quad (4.32)$$

où la sommation est faite par rapport à toutes les cases accessibles de l'espace des phases et où ε_i représente l'énergie d'une particule dans la case i . En prenant dans le numérateur les limites du continuum, $\Delta V \rightarrow 0$, $\Delta V_v \rightarrow 0$, on peut remplacer la sommation discrète par rapport aux cases i par une sommation continue, c'est-à-dire par une intégration par rapport aux variables x , y , z , v_x , v_y , v_z :

$$Z = \frac{1}{\Delta V \Delta V_v} \int dx dy dz dv_x dv_y dv_z e^{-\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{v})/(kT)}, \quad (4.33)$$

avec $\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ représentant l'énergie de la particule se trouvant à la position \mathbf{r} et ayant la vitesse \mathbf{v} . En général, lorsque les interactions mutuelles directes entre les particules sont négligées, ce qui correspond au cas des gaz parfaits, $\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ est la somme de l'énergie

cinétique et de l'énergie potentielle due à la force extérieure :

$$\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 + E_p(\mathbf{r}). \quad (4.34)$$

Dans le cas présent, le système étant isolé des forces extérieures (telles que pesanteur, champ électrique, etc.), l'énergie potentielle est nulle, $E_p = 0$:

$$\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \varepsilon(\mathbf{v}) = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2. \quad (4.35)$$

L'expression de Z devient :

$$Z = \frac{1}{\Delta V \Delta V_v} \int_V dx dy dz \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x dv_y dv_z e^{-\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2/(kT)}. \quad (4.36)$$

Les intégrations par rapport aux variables de position et de vitesse se sont factorisées (propriété qui était aussi vraie en présence de E_p , cf. Ch. 3, Sect. 3.6). Or, l'intégration par rapport aux variables de position donne le volume spatial V du récipient où est enfermé le gaz :

$$Z = \frac{1}{\Delta V \Delta V_v} V \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x dv_y dv_z e^{-\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2/(kT)}. \quad (4.37)$$

En tenant compte du fait que $\mathbf{v}^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, l'exponentielle se factorise de nouveau en un produit de trois exponentielles. En effectuant les changements de variables du type $u_x = v_x \sqrt{\frac{m}{2kT}}$, on trouve un produit de trois intégrales identiques :

$$Z = \frac{1}{\Delta V \Delta V_v} V \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} du e^{-u^2} \right)^3. \quad (4.38)$$

L'intégrale gaussienne $\int_{-\infty}^{+\infty} du e^{-u^2}$ est égale à $\sqrt{\pi}$ et Z prend la forme suivante :

$$Z = \frac{1}{\Delta V \Delta V_v} \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} V. \quad (4.39)$$

C'est la fonction de partition d'une particule de masse m d'un gaz parfait isolé, enfermé dans un volume V à la température d'équilibre T . $\Delta V \Delta V_v$ représente le volume (six-dimensionnel) d'une case de l'espace des phases; ce volume élémentaire est indépendant du volume total du récipient où est enfermé le gaz et de sa température T , laquelle dépend de la répartition des particules dans les cases de l'espace des phases; on peut donc le considérer comme une constante (pour un nombre fixe des particules).

En revenant au calcul de la pression [Éq. (4.31)], on obtient :

$$\ln Z = \ln \left(\frac{V}{\Delta V} \right) + \ln \left(\frac{1}{\Delta V_v} \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \right), \quad (4.40)$$

$$P = NkT \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Z \right)_T = \frac{NkT}{V}. \quad (4.41)$$

La dernière équation nous donne la pression en fonction du nombre des particules, du volume et de la température du gaz. Elle s'écrit aussi :

$$PV = NkT. \quad (4.42)$$

C'est l'équation d'état des gaz parfaits.

Si on introduit la densité volumique (spatiale) des particules,

$$n = \frac{N}{V}, \quad (4.43)$$

on obtient :

$$P = nkT. \quad (4.44)$$

Nous notons ici le fait que l'équation d'état a été obtenue sans faire appel à une analyse détaillée du mécanisme des chocs des particules contre les parois du récipient, méthode utilisée en théorie cinétique des gaz. La définition générale de la pression en fonction de la fonction de partition a été suffisante pour obtenir le résultat.

La propriété principale de l'équation d'état (4.42) est qu'elle ne dépend pas du type de gaz considéré. La constante de Boltzmann k , telle qu'elle a été introduite dans les définitions de l'entropie [Éq. (2.17)] et de la température [Éq. (3.59)], est une constante universelle indépendante du type de gaz considéré. (Dans le cas contraire, l'entropie et la température n'auraient aucune signification générale.) Par conséquent, divers gaz parfaits, considérés à la même pression P et à la même température T et occupant le même volume V , doivent contenir le même nombre N d'atomes ou de molécules :

$$N = \frac{PV}{kT}. \quad (4.45)$$

C'est une propriété non-triviale, vérifiée expérimentalement aux températures peu élevées, $T \leq 600$ K, et aux faibles pressions, $P \leq 10$ atm.

Historiquement, l'équation d'état des gaz parfaits avait été établie empiriquement sous la forme

$$PV = rT, \quad (4.46)$$

connue comme étant la loi de Boyle–Mariotte (1660), la constante r ne dépendant pas du type de gaz considéré. Or V est une grandeur extensive (cf. Ch 1, Sect. 1.2); comme la pression et la température sont des grandeurs intensives, la cohérence de l'Éq. (4.46) implique que le coefficient r soit aussi une grandeur extensive. Or, la seule grandeur extensive différente du volume qui pouvait être proposée, à l'époque où les atomes et les molécules n'étaient pas connus, était la masse du gaz considérée. Ainsi, une augmentation du volume du gaz dans les mêmes conditions de pression et de température pourrait être compensée dans le deuxième membre de l'Éq. (4.46) par une augmentation proportionnelle de la masse du gaz contenu dans le volume considéré. Mais une telle éventualité contredit manifestement la propriété principale de r d'être indépendant du type de gaz considéré. Une dépendance de r de la masse du gaz ferait immédiatement apparaître une dépendance du type de gaz. C'est Avogadro, au début du dix-neuvième siècle (1811), qui donna la solution théorique de ce problème. Pour lui, seule la nature corpusculaire (atomes et molécules) de la matière pouvait lever la contradiction. Dans ce cas, le coefficient r serait proportionnel non pas à la masse du gaz, mais au nombre de molécules contenues dans le volume, qui devait être le même pour tous les gaz. C'est bien sûr cette hypothèse qui est vérifiée par l'équation (4.45). [La théorie atomique et moléculaire de la matière fut aussi développée à la même époque par le chimiste et physicien anglais Dalton.]

On désigne par *mole* la quantité de matière ayant la masse d'un atome-gramme (12 g pour le ^{12}C) ou de gaz contenue dans un volume de 22,4 l dans les conditions normales de température et de pression ($T = 273,15$ K et $P = 1$ atm = $1,013 \times 10^5$ Pa). Le nombre de molécules contenues dans une mole est appelé *nombre d'Avogadro* et est désigné par N_{Av} . Si la substance considérée contient n_{mol} moles, le nombre total N des molécules vérifie la relation

$$N = n_{mol} N_{Av}. \quad (4.47)$$

La *constante des gaz parfaits* R est reliée à la constante de Boltzmann et au nombre d'Avogadro par la relation

$$R = N_{Av} k. \quad (4.48)$$

La loi des gaz parfaits peut aussi s'écrire

$$PV = n_{mol} RT. \quad (4.49)$$

La théorie d'Avogadro fut longtemps combattue du fait que la théorie atomique de la

matière n'était pas alors établie expérimentalement. Les premières mesures expérimentales du nombre d'Avogadro n'eurent lieu qu'au début du vingtième siècle. Sa valeur actuelle est :

$$N_{Av} = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}. \quad (4.50)$$

On en déduit la valeur de R :

$$R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \quad (4.51)$$

Un sort similaire fut réservé aussi à la formulation statistique de la thermodynamique de Boltzmann. Les expériences de Perrin (1908) et de Millikan (1909) apportèrent la confirmation définitive de la nature corpusculaire de la matière.

L'énergie interne d'un gaz parfait isolé s'obtient immédiatement à partir de l'énergie cinétique moyenne des particules. On avait défini la température pour les gaz monoatomiques (pour lesquels les énergies internes de rotation et de vibration des molécules sont négligées) par la relation [Éqs. (1.4) et (3.59)] :

$$\overline{E}_c = \frac{3}{2}kT. \quad (4.52)$$

D'après la définition de la valeur moyenne, $\overline{E}_c = E_{cT}/N$, l'énergie cinétique totale du gaz est

$$E_{cT} = \frac{3}{2}NkT. \quad (4.53)$$

Or, pour un gaz parfait isolé, l'énergie interne est égale à son énergie cinétique totale. D'où :

$$U = \frac{3}{2}NkT. \quad (4.54)$$

Ainsi, l'énergie interne d'un gaz parfait isolé ne dépend que du nombre des particules et de la température (cf. aussi Éqs. (3.65)-(3.66)). Ce résultat pouvait aussi être obtenu en utilisant la relation générale entre l'énergie interne et la fonction de partition [Éqs. (3.46) et (3.70)]. En utilisant par exemple l'Éq. (3.70) et l'expression (4.40) de $\ln Z$, on trouve :

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right)_V = \frac{3}{2}NkT, \quad (4.55)$$

résultat qui coïncide avec celui de l'Éq. (4.54).

Dans le cas où on tient compte de l'interaction mutuelle des atomes ou des molécules ou de l'interaction du système avec des forces extérieures, l'équation d'état (4.42) n'est plus

valable et des contributions supplémentaires y apparaissent. Toutefois, lorsque le système est constitué d'un gaz parfait placé sous l'influence d'une force extérieure statique (c'est-à-dire indépendante du temps), telle que la pesanteur ou une force électrostatique, la forme de l'équation d'état peut être obtenue par une généralisation de l'équation (4.44). A l'état d'équilibre, la température doit être la même partout dans le fluide (l'une des conditions de l'équilibre). L'effet des forces extérieures statiques est de modifier la concentration des particules suivant leurs positions spatiales. Autrement dit, la densité spatiale (volumique) n des particules ne sera plus uniforme :

$$n = n(\mathbf{r}). \quad (4.56)$$

On peut appliquer les considérations sur la pression à l'intérieur de volumes élémentaires dans lesquels on peut supposer que n reste approximativement constante. Dans ce cas, on obtient l'équation d'état des gaz parfaits sous forme locale, c'est-à-dire l'équation (4.44), dans laquelle n est maintenant une fonction de \mathbf{r} et par conséquent la pression l'est aussi :

$$P(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})kT. \quad (4.57)$$

La forme explicite de $n(\mathbf{r})$ dépend de l'énergie potentielle $E_p(\mathbf{r})$ [Éq. (4.34)] présente dans la fonction de partition et sa détermination nécessite le calcul de celle-ci. Nous verrons au chapitre suivant l'exemple d'un tel calcul dans le cas de la pesanteur.

4.3 Entropie des gaz parfaits

L'entropie d'un gaz parfait isolé se calcule directement à partir de la formule générale (3.71) et l'expression (4.40) de $\ln Z$. On trouve :

$$\begin{aligned} S &= Nk \ln Z + \frac{U}{T} \\ &= Nk \left[\ln \left(\frac{V}{\Delta V} \right) + \ln \left(\frac{1}{\Delta V_v} \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} \right]. \end{aligned} \quad (4.58)$$

On peut aussi obtenir facilement l'expression de l'énergie libre [Éqs. (3.72)-(3.73)] :

$$F = -NkT \left[\ln \left(\frac{V}{\Delta V} \right) + \ln \left(\frac{1}{\Delta V_v} \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right]. \quad (4.59)$$

Jusqu'à présent, nous avons considéré le volume $\Delta V \Delta V_v$ d'une case de l'espace des phases comme une constante, étant indépendante du volume total du récipient où est

enfermé le gaz et de sa température. Généralement, cette quantité indéterminée disparaît des expressions des grandeurs physiques mesurables, telles que la pression [Éq. (4.41)], l'énergie cinétique moyenne par particule [Éq. (4.52)], l'énergie interne [Éq. (4.54)], ainsi que des expressions des valeurs moyennes de toute grandeur physique. [Lors du calcul des valeurs moyennes dans la limite du continuum des positions et des vitesses, le facteur $\Delta V \Delta V_v$ est lui-même incorporé dans une intégrale comme volume élémentaire d'intégration; voir par exemple le calcul de la valeur moyenne de l'énergie cinétique, Ch. 3, Sect. 3.6.] Toutefois, ce volume apparaît explicitement dans l'expression de l'entropie d'un gaz parfait [Éq. (4.58)]. Il est cependant évident que si on calcule la différence d'entropie d'un même gaz au cours de son évolution (le nombre des molécules restant constant), ce volume disparaît de nouveau (à cause de sa présence dans une fonction logarithme). Si on désigne par $S(N, V, T)$ l'entropie d'un gaz parfait contenant N molécules, enfermé dans un récipient de volume V et à la température T (l'expression (4.58)), et si on considère l'évolution du gaz entre un état initial i correspondant à un nombre N de molécules, un volume V_1 et une température T_1 et un état final f correspondant au même nombre N de molécules, à un volume V_2 et à une température T_2 , la variation de l'entropie du gaz sera donnée par la relation

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_f - S_i = S(N, V_2, T_2) - S(N, V_1, T_1) \\ &= Nk \left[\ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \right], \end{aligned} \quad (4.60)$$

de laquelle le volume $\Delta V \Delta V_v$ a disparu.

Le problème change cependant si on considère des situations où le nombre des molécules du gaz peut changer au cours du temps, par exemple à cause d'une fuite à travers un trou sur une paroi du récipient, ou à cause du mélange du contenu de plusieurs récipients. Il est nécessaire dans ce cas de spécifier la dépendance éventuelle de $\Delta V \Delta V_v$ du nombre total N des molécules.

Pour étudier ce problème, nous aurons recours à la propriété d'extensivité de la fonction entropie (cf. Ch. 1, Sect. 1.2, Ch. 2, Sect. 2.6). Si, en maintenant les mêmes conditions d'équilibre (même température et même pression), on augmente la quantité de matière présente d'un facteur multiplicatif λ , les grandeurs extensives, telles que le volume, le nombre des molécules, l'énergie interne, l'entropie, etc., doivent augmenter avec le même

facteur multiplicatif λ :

$$\begin{aligned} V &\rightarrow \lambda V, & N &\rightarrow \lambda N, & U &\rightarrow \lambda U, & S &\rightarrow \lambda S, \\ T &\rightarrow T, & P &\rightarrow P. \end{aligned} \quad (4.61)$$

Avec la notation $S(N, V, T)$, cette condition s'écrit :

$$S(\lambda N, \lambda V, T) = \lambda S(N, V, T). \quad (4.62)$$

En utilisant l'expression (4.58) de S on obtient :

$$S(\lambda N, \lambda V, T) = \lambda N k \left[\ln \left(\frac{\lambda V}{\Delta V(\lambda)} \right) + \ln \left(\frac{1}{\Delta V_v(\lambda)} \left(\frac{2\pi k T}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} \right], \quad (4.63)$$

où nous avons supposé que les volumes élémentaires ΔV et ΔV_v pourraient éventuellement dépendre de λ . On voit que l'Éq. (4.62) sera satisfaite si ΔV_v est indépendante de λ et si ΔV est proportionnel à λ . Or, une dépendance de ΔV de λ ne peut provenir qu'à travers une dépendance de N . On doit donc avoir :

$$\Delta V = N \overline{\Delta V}, \quad (4.64)$$

où $\overline{\Delta V}$ est un nouveau volume spatial élémentaire, indépendant de N et de V .

En tenant compte de cette dépendance du volume d'une case de l'espace des phases de N , les expressions de la fonction de partition, de l'entropie et de l'énergie libre d'un gaz parfait monoatomique [Éqs. (4.39), (4.40), (4.58) et (4.59)] deviennent :

$$Z(N, V, T) = \frac{V}{N \overline{\Delta V} \Delta V_v} \left(\frac{2\pi k T}{m} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (4.65)$$

$$\ln Z(N, V, T) = \ln \left(\frac{V}{N \overline{\Delta V}} \right) + \ln \left(\frac{1}{\Delta V_v} \left(\frac{2\pi k T}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \right), \quad (4.66)$$

$$S(N, V, T) = N k \left[\ln \left(\frac{V}{N \overline{\Delta V}} \right) + \ln \left(\frac{1}{\Delta V_v} \left(\frac{2\pi k T}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} \right], \quad (4.67)$$

$$F(N, V, T) = -N k T \left[\ln \left(\frac{V}{N \overline{\Delta V}} \right) + \ln \left(\frac{1}{\Delta V_v} \left(\frac{2\pi k T}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right]. \quad (4.68)$$

Ces expressions nous permettent de traiter correctement les problèmes où le nombre des particules d'un système ou d'un sous-système changent au cours d'une transformation. A titre d'illustration, considérons l'expérience suivante (Fig. 4.3). Deux gaz parfaits monoatomiques sont enfermés dans deux enceintes séparées par une cloison étanche au

transfert thermique. Ils contiennent respectivement N_1 et N_2 atomes, occupent des volumes V_1 et V_2 , ont des températures T_1 et T_2 . Le système total est isolé des influences extérieures. On enlève (sans introduire de perturbations notables) la cloison. Les deux gaz se mélangent, en occupant le volume total $V_1 + V_2$ et, après un certain temps, un nouvel état d'équilibre est atteint avec une température T .

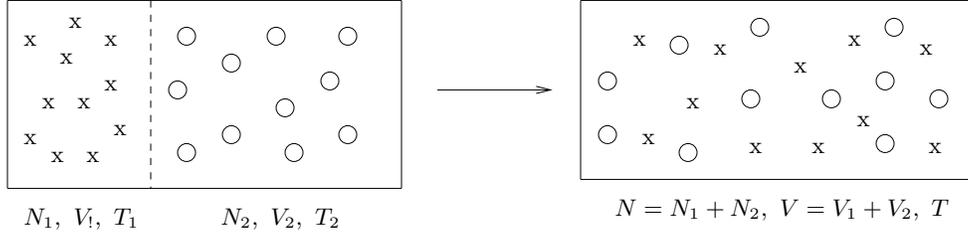


FIG. 4.3 – Mélange de deux gaz parfaits.

A l'état initial i , l'énergie interne et l'entropie totale du système sont égales à la somme des énergies internes et des entropies des deux gaz. En utilisant les formules (4.54) et (4.67), on obtient :

$$U_i = U(N_1, T_1) + U(N_2, T_2) = \frac{3}{2}N_1kT_1 + \frac{3}{2}N_2kT_2, \quad (4.69)$$

$$S_i = S(N_1, V_1, T_1) + S(N_2, V_2, T_2). \quad (4.70)$$

Après le mélange, les deux gaz interagissent indirectement par l'intermédiaire du rayonnement et des transferts d'énergie thermique, jusqu'à ce que la température d'équilibre T soit atteinte. Celle-ci est obtenue par le calcul de l'énergie interne totale de l'état final f , qui est conservée, le système total étant isolé. Celle-ci est aussi donnée par la somme des énergies internes des deux gaz, calculées à la température T :

$$U_f = U(N_1, T) + U(N_2, T) = \frac{3}{2}N_1kT + \frac{3}{2}N_2kT, \quad (4.71)$$

$$U_f = U_i, \quad (4.72)$$

$$T = \frac{N_1T_1 + N_2T_2}{N_1 + N_2}. \quad (4.73)$$

Pour calculer l'entropie finale, il faut distinguer deux cas, selon que les deux gaz sont distincts ou non. Dans le cas où les deux gaz sont distincts, chaque gaz, après le mélange, évolue en conservant son identité. Par conséquent, on pourra toujours définir son entropie

indépendamment de l'entropie de l'autre gaz. L'entropie totale du système sera égale à la somme des entropies des deux gaz, en tenant compte des conditions de l'état final (le gaz 1 contient N_1 atomes et occupe à la température T le volume $V_1 + V_2$; le gaz 2 contient N_2 atomes et occupe à la température T le volume $V_1 + V_2$) :

$$S_f = S(N_1, V_1 + V_2, T) + S(N_2, V_1 + V_2, T). \quad (4.74)$$

La transformation subie par le système précédent est manifestement irréversible. Une fois la cloison enlevée, l'état initial ne représente plus un état d'équilibre et chaque gaz subit une détente vers le volume total, en diffusant dans l'autre gaz. Dans ces conditions, l'entropie totale du système doit augmenter d'après le deuxième principe de la thermodynamique. On peut vérifier explicitement par une étude analytique de $S_f - S_i$ que S_f est strictement supérieure à S_i :

$$S_f > S_i. \quad (4.75)$$

Dans le cas où les deux gaz sont identiques, après l'enlèvement de la cloison on est en présence d'un seul gaz ayant $N_1 + N_2$ atomes et occupant le volume $V_1 + V_2$, qui évolue vers un état d'équilibre final à la température T . Son entropie est donnée par la formule (4.67) :

$$S_f = S(N_1 + N_2, V_1 + V_2, T). \quad (4.76)$$

On peut vérifier que la valeur de cette entropie diffère de celle du mélange des deux gaz distincts [Éq. (4.74)].

Dans les expressions et les calculs précédents la pression des gaz n'apparaît pas explicitement. On pourrait cependant l'introduire par l'intermédiaire de l'équation d'état, en éliminant par exemple le volume en fonction du nombre des atomes, de la pression et de la température.

La différence de traitement des cas de gaz distincts et identiques permet la résolution d'une contradiction apparente de la thermodynamique classique, connue sous le nom du *paradoxe de Gibbs*. On reprend la même expérience décrite plus haut, mais en choisissant des conditions initiales particulières qui permettent une simplification de l'analyse du processus physique. On choisit les températures et les pressions des deux gaz à l'état initial égales ($T_1 = T_2$ et $P_1 = P_2$). On peut vérifier facilement, à l'aide de l'Éq. (4.73) et de l'équation d'état (4.42), qu'après avoir enlevé la cloison et permis le mélange des deux

gaz, la température et la pression finales du mélange seront les mêmes qu'à l'état initial ($T = T_1 = T_2$ et $P = P_1 = P_2$).

Lorsque les deux gaz sont distincts, après avoir enlevé la cloison, et malgré l'égalité de leurs températures et de leurs pressions, ils commencent à diffuser l'un dans l'autre, de telle sorte que chaque gaz tend à occuper tout le volume du récipient. On a toujours affaire à un processus irréversible et le calcul détaillé de l'entropie du mélange à l'état final [Éq. (4.74)] montre que l'inégalité stricte (4.75) est bien respectée. Lorsque les deux gaz sont identiques, après avoir enlevé la cloison on se trouve en présence d'un seul gaz qui a partout la même température et la même pression. Par conséquent, il se trouve déjà à l'état initial dans un état d'équilibre. Aucune évolution macroscopique ne devrait plus avoir lieu. En particulier, l'entropie du gaz devrait rester inchangée, puisque celui-ci est dans un état d'équilibre. Si, à ce niveau, on ne tenait pas compte de l'identité des deux gaz à l'état initial et on utilisait sans discernement la formule (4.74), on aboutirait à l'inégalité (4.75), ce qui contredit le fait que l'entropie du mélange devrait rester inchangée. C'est cette contradiction qui est appelée paradoxe de Gibbs. Mais on comprend facilement l'origine de la contradiction. Il faut tenir compte de l'identité des deux gaz et considérer leur mélange comme un seul gaz en utilisant la formule (4.76). En tenant compte des conditions initiales de température et de pression, on vérifie que l'entropie finale est égale à l'entropie initiale ($S_f = S_i$), conformément à l'analyse du processus physique.

En conclusion, la propriété d'extensivité de l'entropie, qui a été utilisée pour déterminer la dépendance du volume d'une case de l'espace des phases du nombre total des atomes, nous permet de traiter correctement les problèmes où des variations du nombre des atomes ou des mélanges de gaz peuvent apparaître.

Chapitre 5

Fonction de distribution de Maxwell–Boltzmann

5.1 Introduction

La fonction de partition, obtenue par la théorie de la physique statistique développée par Boltzmann, permet le calcul, en principe, de toutes les grandeurs physiques d'un système en équilibre, si on connaît les degrés de liberté du système et les interactions élémentaires qui y sont présents. Elle est aussi applicable, avec quelques modifications, aux systèmes où les interactions mutuelles des particules ne sont pas négligées et aux systèmes quantiques, où certains domaines de l'énergie sont représentés par des valeurs discrètes.

Dans le cas des gaz parfaits, la fonction de partition prend une forme particulièrement simple due à l'absence d'interactions mutuelles. Maxwell (1859), bien avant Boltzmann (1872), avait déjà construit la fonction de partition des gaz parfaits, à partir de la théorie cinétique des gaz, sans avoir recours à la théorie générale de la physique statistique. L'intégrant qui apparaît dans l'intégrale de la fonction de partition (calculée dans la limite du continuum), est appelée fonction de distribution. Ce chapitre est consacré à une étude plus détaillée de la fonction de partition des gaz parfaits et de la fonction de distribution correspondante. La connaissance de la fonction de distribution est suffisante pour calculer des valeurs moyennes de grandeurs physiques ou pour connaître le spectre de distribution des particules dans l'espace des phases. Toutefois, pour le calcul d'autres grandeurs

fondamentales de la thermodynamique, telle que l'entropie, elle devient insuffisante et le recours au formalisme général de la physique statistique devient nécessaire.

5.2 Fonction de distribution de Maxwell–Boltzmann

La fonction de partition d'une particule d'un gaz parfait, isolé ou en présence de forces extérieures statiques, est donnée par l'Éq. (4.33) :

$$Z = \frac{1}{\Delta V \Delta V_v} \int dV dV_v e^{-\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{v})/(kT)}, \quad (5.1)$$

où $\Delta V \Delta V_v$ est le volume d'une case de l'espace des phases, $dV = dx dy dz$, $dV_v = dv_x dv_y dv_z$ et $\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ est l'énergie de la particule se trouvant à la position \mathbf{r} avec la vitesse \mathbf{v} (somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle) :

$$\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 + E_p(\mathbf{r}). \quad (5.2)$$

Soit N le nombre total des particules du gaz. Le nombre de particules se trouvant autour de la position \mathbf{r} avec une vitesse voisine de \mathbf{v} , ayant un écart volumique ne dépassant pas le volume $\Delta V \Delta V_v$ d'une case de l'espace des phases, est, d'après l'Éq. (3.39), $N_i = N e^{-\varepsilon_i/(kT)} / Z$:

$$N(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = N \Delta V \Delta V_v e^{-\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{v})/(kT)} \frac{1}{\int dV dV_v e^{-\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{v})/(kT)}}, \quad (5.3)$$

(L'indice discret i est maintenant remplacé par les variables continues (\mathbf{r}, \mathbf{v}) .) Or, ΔV et ΔV_v étant des quantités infinitésimales et devant être remplacées dans la limite du continuum par les éléments infinitésimaux $dV = dx dy dz$ et $dV_v = dv_x dv_y dv_z$, on déduit de l'Éq. (5.3) que $N(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ est aussi une quantité infinitésimale, d'ordre six, et devrait être remplacée dans la limite du continuum par $d^6 N(\mathbf{r}, \mathbf{v})$. Dans la limite du continuum, l'Éq. (5.3) devient :

$$d^6 N(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = N e^{-\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{v})/(kT)} \frac{dV dV_v}{\int dV dV_v e^{-\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{v})/(kT)}}. \quad (5.4)$$

On vérifie que l'intégrale six-dimensionnelle de $d^6 N$ redonne le nombre total N des particules :

$$\int d^6 N = N. \quad (5.5)$$

La quantité $d^6 P \equiv d^6 N / N$, donnée par

$$d^6 P \equiv \frac{d^6 N}{N} = e^{-\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{v})/(kT)} \frac{dV dV_v}{\int dV dV_v e^{-\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{v})/(kT)}}, \quad (5.6)$$

peut aussi être interprétée comme étant la *probabilité* de trouver une particule dans un volume infinitésimal $dVdV_v$ entourant le point (\mathbf{r}, \mathbf{v}) de l'espace des phases. La somme totale des probabilités étant égale à 1, on vérifie que

$$\int d^6P = 1. \quad (5.7)$$

La fonction

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = e^{-\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{v})/(kT)} \frac{1}{\int dVdV_v e^{-\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{v})/(kT)}} \quad (5.8)$$

est appelée *fonction de distribution dans l'espace des phases*; elle nous montre comment sont distribuées les particules dans cet espace. Elle représente aussi la *densité de probabilité* (probabilité par unité de volume six-dimensionnel) de trouver une particule au point (\mathbf{r}, \mathbf{v}) . D'après les Éqs. (5.6)-(5.7), on a :

$$\int dVdV_v f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = 1. \quad (5.9)$$

La quantité

$$\frac{d^6 N}{dVdV_v} = N f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \quad (5.10)$$

représente la *densité volumique des particules* dans l'espace des phases (six-dimensionnel).

Si on est uniquement intéressé par la distribution des particules dans l'espace des positions ou l'espace des vitesses, on peut définir des fonctions de distribution partielles en intégrant par rapport aux variables restantes, puisque la fonction exponentielle se factorise en un produit d'une fonction dépendant de \mathbf{r} et d'une fonction dépendant de \mathbf{v} . Ainsi :

$$f_r(\mathbf{r}) = \int dV_v f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = e^{-E_p(\mathbf{r})/(kT)} \frac{1}{\int dV_v e^{-E_p(\mathbf{r})/(kT)}}, \quad (5.11)$$

$$f_v(\mathbf{v}) = \int dV f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = e^{-\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2/(kT)} \frac{1}{\int dV_v e^{-\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2/(kT)}}. \quad (5.12)$$

Les quantités

$$\frac{d^3 N(\mathbf{r})}{dV} = N f_r \quad (5.13)$$

et

$$\frac{d^3 N(\mathbf{v})}{dV_v} = N f_v \quad (5.14)$$

nous donnent les densités volumiques des particules dans chacun de ces espaces.

Nous considérerons désormais le cas où le gaz parfait est isolé de toute influence extérieure. Dans ce cas, $E_p(\mathbf{r}) = 0$ et la distribution des particules dans l'espace des positions est uniforme, puisque $f_r(\mathbf{r})$ est une constante. (Un exemple où E_p est différente de zéro sera étudié dans la section 5.6.) Il suffit alors de restreindre l'étude de la distribution des particules à l'espace des vitesses en intégrant immédiatement par rapport aux variables spatiales. Le sous-espace restant est ainsi tridimensionnel. En omettant désormais l'indice v de f_v , on a :

$$f(\mathbf{v}) \equiv f_v(\mathbf{v}) = e^{-\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2/(kT)} \frac{1}{\int dV_v e^{-\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2/(kT)}}. \quad (5.15)$$

L'intégrale du dénominateur, qui s'étend à l'espace de toutes les vitesses possibles, est en fait égale au triple produit d'intégrales par rapport à v_x, v_y, v_z , qui se factorisent et qui ont été calculées au chapitre 4 (Sect. 4.2, Éqs. (4.37)-(4.39)). On a :

$$\int dV_v e^{-\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2/(kT)} = \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{\frac{3}{2}}, \quad (5.16)$$

et f devient :

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2/(kT)}, \quad (5.17)$$

avec

$$\int dV_v f(\mathbf{v}) = 1. \quad (5.18)$$

Le nombre des molécules ayant une vitesse voisine de \mathbf{v} avec un écart volumique ne dépassant pas dV_v est

$$d^3 N(\mathbf{v}) = N f(\mathbf{v}) dV_v. \quad (5.19)$$

Comme $\mathbf{v}^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, on peut aussi définir f comme le produit de trois fonctions de distribution, respectivement en v_x, v_y, v_z :

$$f(\mathbf{v}) = g(v_x)g(v_y)g(v_z), \quad (5.20)$$

$$g(v_x) = e^{-\frac{1}{2}mv_x^2/(kT)} \frac{1}{\int dv_x e^{-\frac{1}{2}mv_x^2/(kT)}} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}mv_x^2/(kT)}, \quad (5.21)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(v_x) dv_x = 1. \quad (5.22)$$

Le nombre des particules qui se trouvent dans le volume $dv_x dv_y dv_z$ autour du point (v_x, v_y, v_z) est donné par

$$d^3 N(v_x, v_y, v_z) = N g(v_x)g(v_y)g(v_z) dv_x dv_y dv_z. \quad (5.23)$$

(Voir Fig. 5.1.)

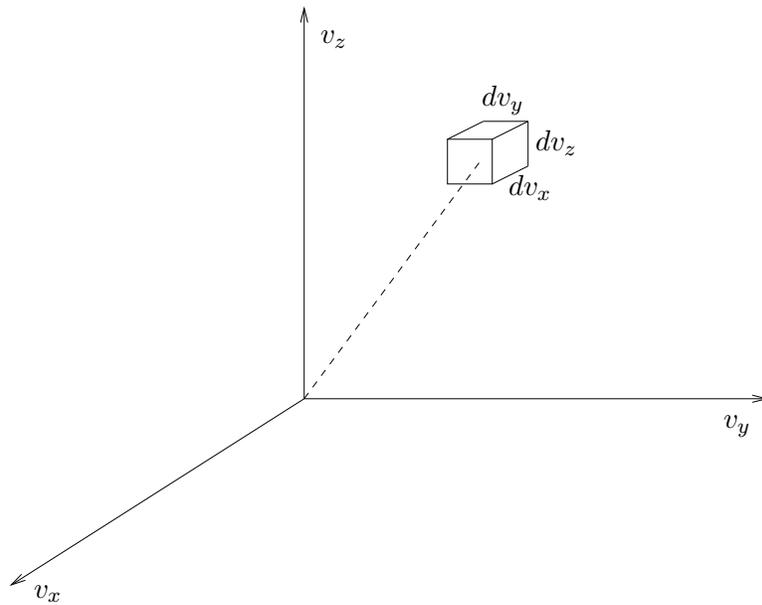


FIG. 5.1 – Volume élémentaire de l'espace des vitesses, autour du point de coordonnées (v_x, v_y, v_z) .

Pour connaître le nombre des particules se trouvant dans la bande d'épaisseur dv_x entourant la valeur v_x , il suffit d'intégrer l'Éq. (5.23) par rapport à v_y et v_z , en tenant compte des conditions de normalisation du type de l'Éq. (5.22) :

$$dN(v_x) = Ng(v_x)dv_x. \quad (5.24)$$

5.3 Valeurs moyennes

Les fonctions g et f sont des fonctions gaussiennes qui s'annulent rapidement avec les vitesses croissantes (en module). Autrement dit, le nombre des particules qui possèdent des vitesses élevées est faible. L'allure de la fonction g est représentée sur la Fig. 5.2, pour deux valeurs distinctes de la température, T_1 et T_2 , $T_1 < T_2$. On remarque que la courbe s'étale lorsque la température augmente. Ceci signifie que le nombre des particules avec vitesses élevées augmente avec l'augmentation de la température, ce qui est conforme au phénomène de l'agitation thermique.

La valeur moyenne (par particule) d'une grandeur physique A dépendant uniquement de v_x , ou dans laquelle on aura effectué l'intégration des autres variables, est donnée, d'après l'Éq. (3.40), par

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} dN(v_x) A(v_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(v_x) g(v_x) dv_x. \quad (5.25)$$

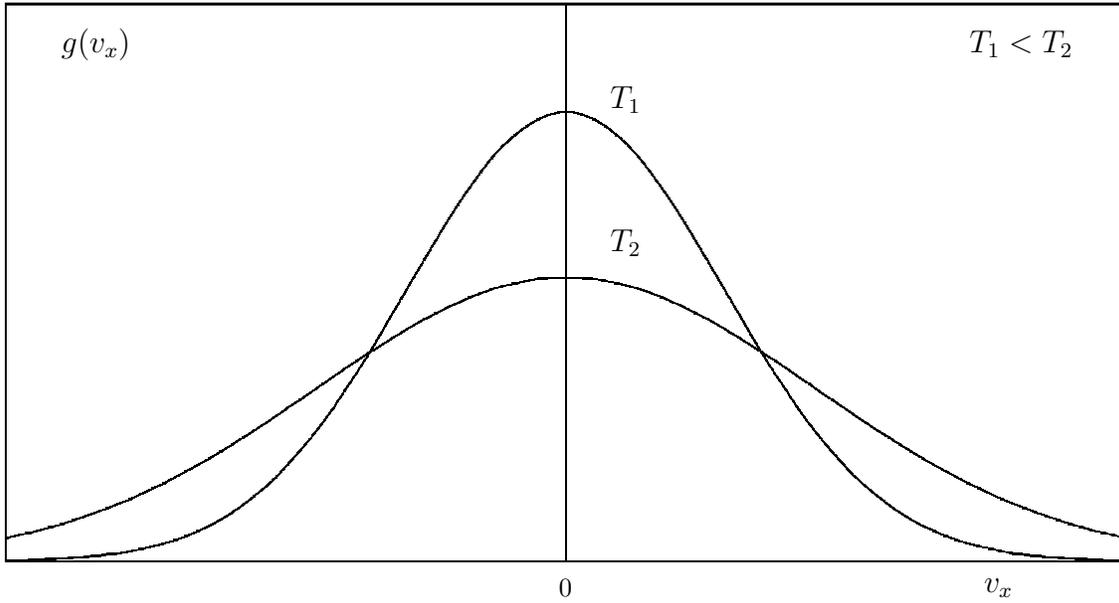


FIG. 5.2 – La fonction de distribution unidimensionnelle $g(v_x)$ pour deux valeurs distinctes de la température, avec $T_1 < T_2$.

Mais la seule connaissance de la valeur moyenne d'une grandeur physique ne nous donne pas une idée précise de la distribution des vitesses des particules. Ainsi, la valeur moyenne de v_x est nulle d'après la symétrie de la fonction g par rapport à l'opération de réflexion $v_x \rightarrow -v_x$:

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x g(v_x) dv_x = 0. \quad (5.26)$$

Pour avoir une idée, au niveau expérimental, de la distribution des vitesses, on mesure les écarts de la grandeur A à partir de sa valeur moyenne.

Si on considère l'écart linéaire $\Delta A \equiv A - \langle A \rangle$, on constate immédiatement que sa

valeur moyenne est nulle. En effet :

$$\langle \Delta A \rangle = \langle (A - \langle A \rangle) \rangle = \langle A \rangle - \langle \langle A \rangle \rangle = \langle A \rangle - \langle A \rangle = 0. \quad (5.27)$$

(La valeur moyenne $\langle A \rangle$ étant un nombre constant sort à l'extérieur de l'intégrale $\int \langle A \rangle g dv_x$.) Ce n'est donc pas une grandeur physique intéressante. En revanche, la valeur moyenne du carré de l'écart ΔA joue un rôle important dans les mesures statistiques. On a :

$$\begin{aligned} \langle (\Delta A)^2 \rangle &= \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 - 2A \langle A \rangle + \langle A \rangle^2 \rangle \\ &= \langle A^2 \rangle - 2 \langle A \rangle \langle A \rangle + \langle A \rangle^2 \\ &= \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2. \end{aligned} \quad (5.28)$$

Cette quantité est toujours positive ou nulle, à cause de la positivité de $(A - \langle A \rangle)^2$. Elle nous renseigne, à partir des mesures expérimentales, sur le degré de resserrement ou de dispersion des résultats autour de la valeur moyenne. On définit l'écart quadratique moyen par

$$\sigma_A = \sqrt{\langle (\Delta A)^2 \rangle} = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}, \quad (5.29)$$

qui a la dimension de A .

En appliquant ces calculs à la vitesse v_x , on trouve :

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 g(v_x) dv_x = \frac{kT}{m}. \quad (5.30)$$

(Le calcul fut effectué au chapitre 3, Sect. 3.6.) L'écart quadratique moyen est :

$$\sigma_{v_x} = \left(\langle v_x^2 \rangle - \langle v_x \rangle^2 \right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{kT}{m}}. \quad (5.31)$$

On voit bien que lorsque T augmente, l'écart quadratique moyen augmente, ce qui est une indication de l'étalement de la fonction de distribution (Fig. 5.2).

Le nombre de particules $dN(v_x)$ contenu dans la bande dv_x entourant la valeur v_x est donné par l'Éq. (5.24). Le nombre des particules ayant une composante v_x de la vitesse comprise entre v_{x1} et v_{x2} ($v_{x2} > v_{x1}$) est obtenu en intégrant $dN(v_x)$ entre v_{x1} et v_{x2} :

$$N_{v_{x1}, v_{x2}} = \int_{v_{x1}}^{v_{x2}} dN(v_x) = N \int_{v_{x1}}^{v_{x2}} g(v_x) dv_x. \quad (5.32)$$

Le nombre des particules ayant la composante v_x de la vitesse inférieure en module à $|v_{x0}|$ est obtenu en choisissant dans l'équation précédente $v_{x1} = -|v_{x0}|$ et $v_{x2} = |v_{x0}|$:

$$N_{<|v_{x0}|} = \int_{-|v_{x0}|}^{|v_{x0}|} dN(v_x) = 2N \int_0^{|v_{x0}|} g(v_x) dv_x. \quad (5.33)$$

Le nombre des particules avec une composante v_x de la vitesse supérieure en module à $|v_{x0}|$ est obtenu en intégrant $dN(v_x)$ entre $-\infty$ et $-|v_{x0}|$ et entre $|v_{x0}|$ et ∞ :

$$N_{>|v_{x0}|} = 2 \int_{|v_{x0}|}^{\infty} dN(v_x) = 2N \int_{|v_{x0}|}^{\infty} g(v_x) dv_x. \quad (5.34)$$

On vérifie que

$$N_{<|v_{x0}|} + N_{>|v_{x0}|} = N. \quad (5.35)$$

La *fonction d'erreur* $\operatorname{erf}(x)$ fut introduite au chapitre 2, Sect. 2.4, Éq. (2.13) :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du. \quad (5.36)$$

C'est une fonction impaire, croissante avec les x croissants, qui tend rapidement vers 1.

Quelques valeurs numériques de cette fonction sont données dans la table 5.1.

x	0	0,2	0,4	1,0	1,6	2,0	2,8	∞
$\operatorname{erf}(x)$	0	0,2227	0,4284	0,8427	0,9763	0,9953	0,9999	1

TAB. 5.1 – Quelques valeurs numériques de la fonction $\operatorname{erf}(x)$.

Les nombres $N_{v_{x1}, v_{x2}}$, $N_{<|v_{x0}|}$ et $N_{>|v_{x0}|}$, calculés plus haut, peuvent aussi s'exprimer en fonction de la fonction erf :

$$\begin{aligned} N_{v_{x1}, v_{x2}} &= \frac{N}{2} \left[\operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{m}{2kT}} v_{x2}\right) - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{m}{2kT}} v_{x1}\right) \right], \\ N_{<|v_{x0}|} &= N \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{m}{2kT}} |v_{x0}|\right) \\ N_{>|v_{x0}|} &= N \left[1 - \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{m}{2kT}} |v_{x0}|\right) \right]. \end{aligned} \quad (5.37)$$

Le plus souvent, on est intéressé par la distribution des particules suivant le module de la vitesse dans l'espace tridimensionnel des vitesses. Dans ce cas, il faut revenir à la fonction de distribution f . Une valeur fixe du module de la vitesse, $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$, définit la surface d'une sphère dans l'espace tridimensionnel (v_x, v_y, v_z) . Les particules ayant des vitesses de module v compris entre $v - \frac{dv}{2}$ et $v + \frac{dv}{2}$ ($dv > 0$), se trouvent dans le volume contenu entre les deux sphères de rayons $v - \frac{dv}{2}$ et $v + \frac{dv}{2}$. Pour les calculs correspondants, il convient d'utiliser les coordonnées sphériques. v étant le module de \mathbf{v} , on a (Fig. 5.3) :

$$\begin{aligned} v_x &= v \sin \theta \cos \varphi, & v_y &= v \sin \theta \sin \varphi, & v_z &= v \cos \theta, \\ 0 &\leq \varphi \leq 2\pi, & 0 &\leq \theta \leq \pi, & v &\geq 0. \end{aligned} \quad (5.38)$$

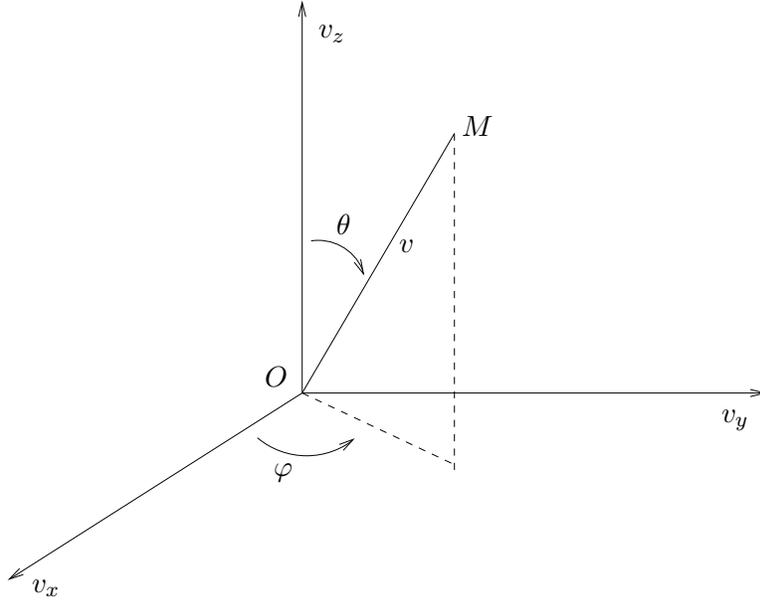


FIG. 5.3 – Coordonnées sphériques dans l'espace des vitesses.

L'élément de volume dV_v a pour expression

$$dV_v = dv_x dv_y dv_z = v^2 dv d\Omega = v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (5.39)$$

($d\Omega$ est l'angle solide élémentaire entourant le point M , vu de l'origine.)

Le nombre de particules ayant des vitesses représentées par des points se trouvant dans un volume infinitésimal dV_v entourant le point M de coordonnées (v, θ, φ) est [Éq. (5.14)] :

$$d^3 N(\mathbf{v}) = N f(v) dV_v = N f(v) v^2 dv d\Omega, \quad (5.40)$$

où nous avons tenu compte du fait que la fonction de distribution $f(\mathbf{v})$ [Éq. (5.17)] dépend en fait uniquement du module de la vitesse \mathbf{v} .

Si on n'est pas intéressé par la répartition des vitesses suivant des directions particulières dans l'espace, on peut intégrer $d^3 N$ par rapport aux angles θ et φ , f ne dépendant pas des angles, ce qui nous donne le facteur multiplicatif 4π , égal à l'angle solide total de l'espace ($\int d\Omega = 4\pi$). L'Éq. (5.40) devient :

$$dN(v) = N 4\pi f(v) v^2 dv. \quad (5.41)$$

Le problème est redevenu unidimensionnel, mais avec les modifications suivantes par rapport au problème étudié avec la seule variable cartésienne v_x : 1) v prend uniquement des

valeurs positives ou nulles ; 2) par rapport à v , on a une fonction de distribution effective donnée par $4\pi f(v)v^2$. On définit ainsi la nouvelle fonction de distribution $\tilde{f}(v)$:

$$\tilde{f}(v) = 4\pi f(v)v^2 = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{1}{2}mv^2/(kT)}. \quad (5.42)$$

Elle vérifie la condition de normalisation

$$\int_0^{\infty} \tilde{f}(v)dv = 1. \quad (5.43)$$

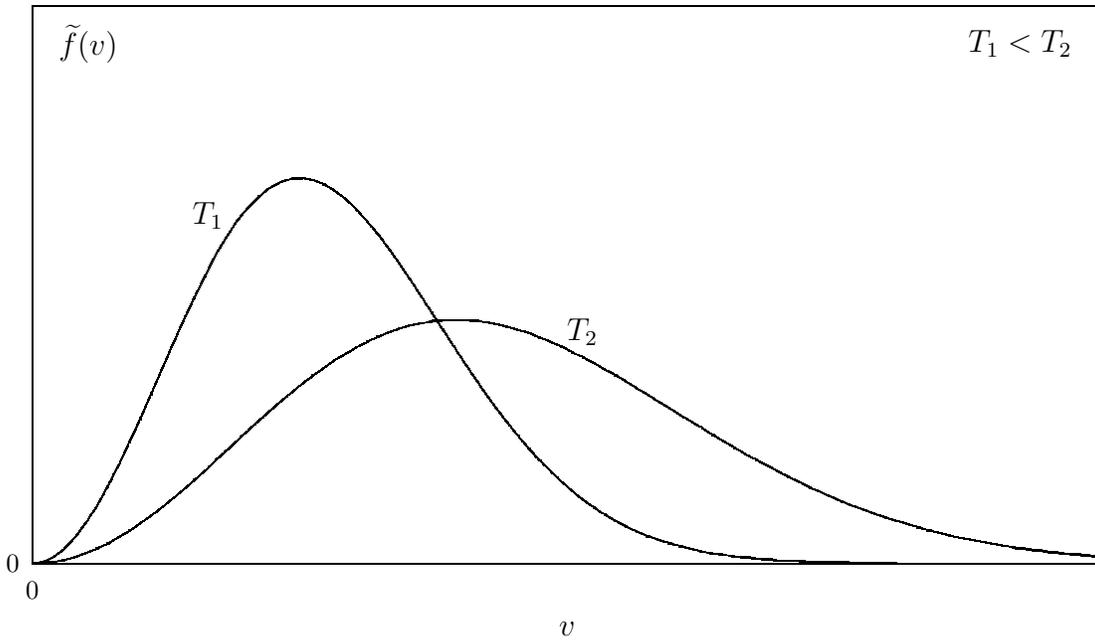


FIG. 5.4 – La fonction de distribution $\tilde{f}(v)$ pour deux valeurs différentes de la température, avec $T_1 < T_2$.

L'allure de la fonction \tilde{f} est représentée en fonction de v sur la figure 5.4 pour deux valeurs différentes de la température, T_1 et T_2 , avec $T_1 < T_2$. On retrouve de nouveau le phénomène de l'étalement de la fonction de distribution avec l'augmentation de la température.

La valeur moyenne d'une grandeur physique dépendant uniquement de v est donnée par la relation

$$\langle A \rangle = \int_0^{\infty} A(v)\tilde{f}(v)dv. \quad (5.44)$$

Pour le calcul de $\langle A \rangle$, on a souvent besoin de calculer les valeurs moyennes de v^n pour diverses valeurs de n . La table 5.2 donne les valeurs de quelques intégrales utiles, où $I_n(a)$ est définie par l'équation

$$I_n(a) = \int_0^\infty v^n e^{-av^2} dv, \quad a > 0. \quad (5.45)$$

La formule générale de $I_n(a)$ est, suivant la parité de n :

$$\begin{aligned} I_n(a) &= \frac{(2p)!\sqrt{\pi}}{p!2^{2p+1}a^{p+\frac{1}{2}}}, & n = 2p, \quad p = 0, 1, 2, \dots, \\ I_n(a) &= \frac{p!}{2a^{p+1}}, & n = 2p + 1, \quad p = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (5.46)$$

On trouve pour la valeur moyenne du module de la vitesse :

$$\bar{v} \equiv \langle v \rangle = 2\sqrt{\frac{2kT}{m\pi}}. \quad (5.47)$$

La valeur moyenne de v^2 est :

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}, \quad (5.48)$$

ce qui nous donne pour sa racine carrée, appelée *vitesse quadratique moyenne* :

$$v^* \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (5.49)$$

L'écart quadratique moyen [Éq. (5.29)] est :

$$\sigma_v = \left(\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2 \right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \left(1 - \frac{8}{3\pi} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (5.50)$$

n	0	1	2	3	4	5	6	7
$I_n(a)$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$	$\frac{1}{2a}$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$	$\frac{1}{2a^2}$	$\frac{3}{8}\sqrt{\frac{\pi}{a^5}}$	$\frac{1}{a^3}$	$\frac{15}{16}\sqrt{\frac{\pi}{a^7}}$	$\frac{3}{a^4}$

TAB. 5.2 – Les intégrales $I_n(a) = \int_0^\infty v^n e^{-av^2} dv$, $a > 0$, pour les premières valeurs de n .

Une quantité intéressante est la valeur de la vitesse pour laquelle il y a le maximum de particules. Elle correspond au maximum de la fonction de distribution \tilde{f} [Fig. 5.4]. Sa valeur est déterminée par la condition

$$\left. \frac{\partial \tilde{f}}{\partial v} \right|_{v=v_m} = 0. \quad (5.51)$$

On trouve :

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (5.52)$$

L'emplacement des trois valeurs v_m , \bar{v} et v^* est indiqué sur la figure 5.5, représentant la courbe de la fonction \tilde{f} . On a $v_m < \bar{v} < v^*$. ($\frac{\bar{v}}{v_m} = 1,128$, $\frac{v^*}{v_m} = 1,224$.)

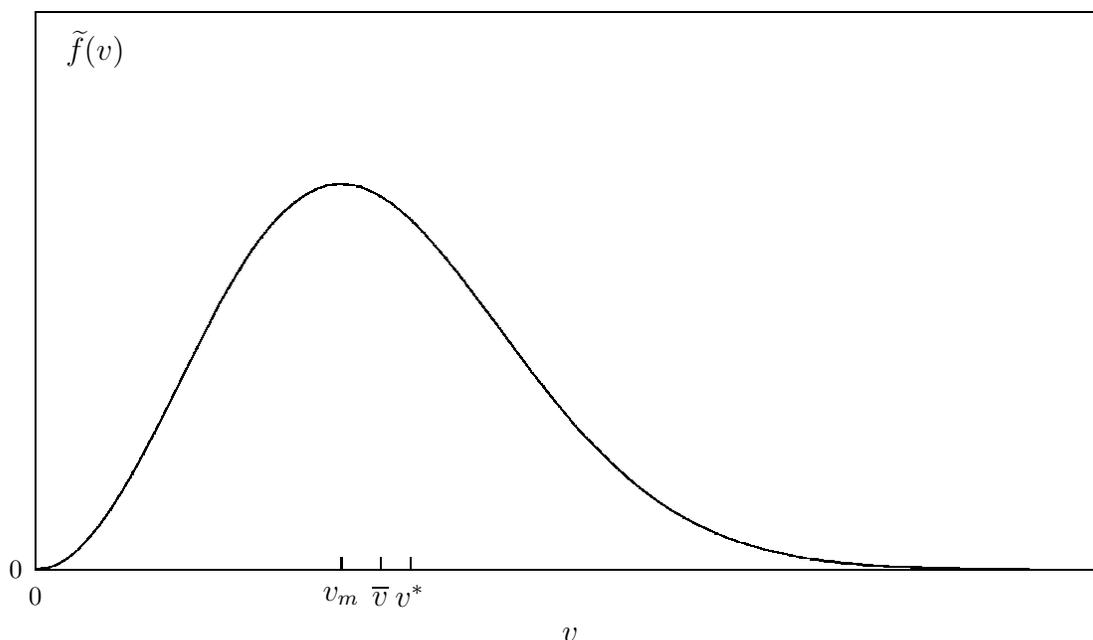


FIG. 5.5 – L'emplacement des trois valeurs v_m , \bar{v} et v^* .

Finalement, on peut aussi représenter la distribution des particules suivant leur énergie cinétique. En utilisant les faits que $E_c = \frac{1}{2}mv^2$ et $dE_c = mv dv$, on peut écrire l'Éq. (5.41) sous la forme :

$$dN(E_c) = N \frac{4\pi}{m^{3/2}} f(E_c) \sqrt{2E_c} dE_c, \quad (5.53)$$

$f(E_c)$ représentant $f(v)$ dans laquelle v a été remplacé en fonction de E_c . En introduisant la fonction de distribution de l'énergie,

$$F(E_c) = \frac{4\pi}{m^{3/2}} f(E_c) \sqrt{2E_c} = \frac{4\pi}{(2\pi kT)^{3/2}} e^{-E_c/(kT)} \sqrt{2E_c}, \quad (5.54)$$

l'équation précédente devient :

$$dN(E_c) = NF(E_c)dE_c, \quad (5.55)$$

la fonction de distribution $F(E_c)$ vérifiant la condition de normalisation

$$\int_0^{\infty} F(E_c) dE_c = 1. \quad (5.56)$$

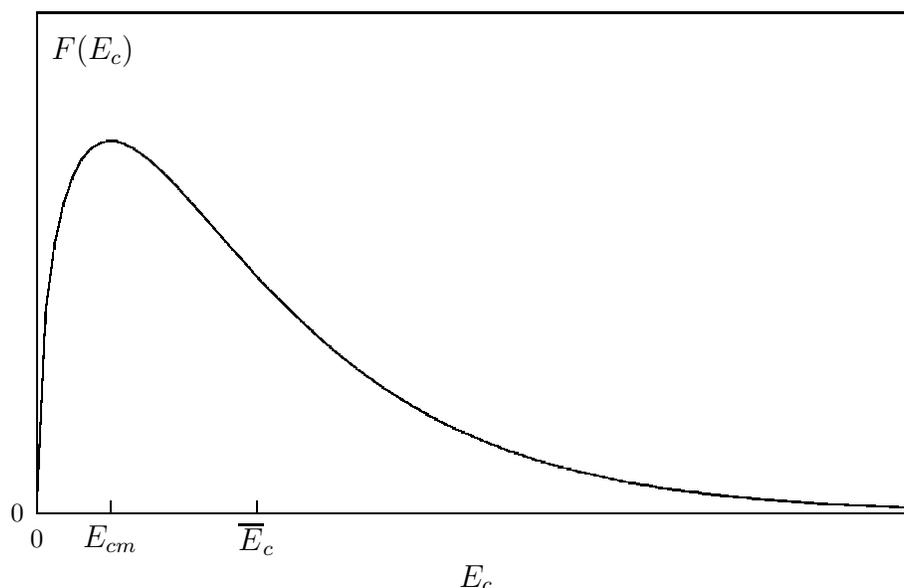


FIG. 5.6 – Allure de la fonction de distribution $F(E_c)$, avec l'emplacement du maximum, à la valeur E_{cm} , et de la valeur moyenne de l'énergie cinétique, \bar{E}_c .

La fonction $NF(E_c)$ n'est autre que la *densité énergétique* $n_E(E)$ des particules introduite au chapitre 1, Sect. 1.6.3 [Éq. (1.43)]. La courbe de variation de $F(E_c)$ a la même allure que celle de $n_E(E)$ et est représentée sur la figure 5.6. Le maximum de $F(E_c)$ correspond à la valeur $E_{cm} = \frac{1}{2}kT$. La valeur moyenne de E_c est $\bar{E}_c = \frac{3}{2}kT$, résultat déjà établi à partir de $\langle v^2 \rangle$ (cf. aussi Ch. 3, Sect. 3.6).

5.4 Vérification expérimentale de la loi de distribution de Maxwell–Boltzmann

La loi de distribution des vitesses de Maxwell–Boltzmann a été vérifiée expérimentalement, en mesurant la distribution des vitesses des atomes quittant une enceinte à

travers un trou. Pour cela, il est nécessaire de relier la distribution des vitesses des atomes sortants à celles des atomes du gaz enfermé dans l'enceinte.

On considère un trou circulaire délimitant un disque d'aire S sur l'une des parois verticales du récipient (Fig. 5.7).

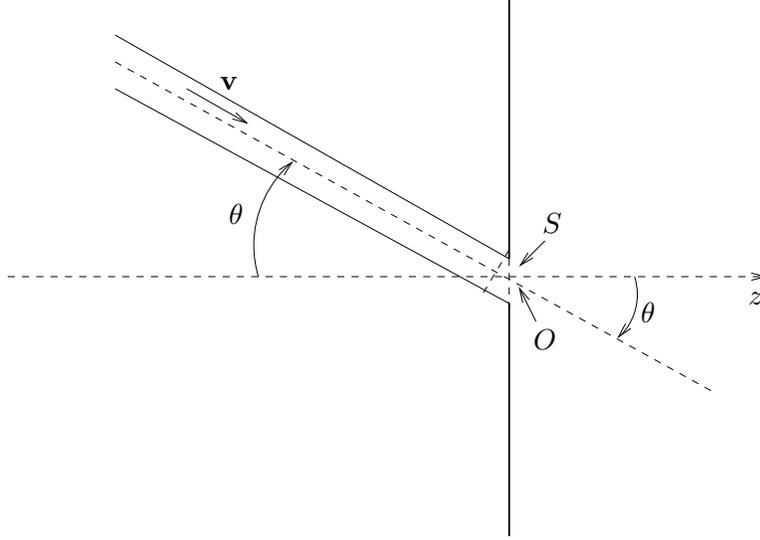


FIG. 5.7 – Atomes quittant l'enceinte à travers un trou se trouvant sur l'une des parois verticales.

On repère les composantes des vitesses des atomes arrivant sur le trou par les coordonnées sphériques d'origine O centrée sur le trou, le plan Oxy contenant la paroi verticale. La loi de distribution des vitesses est donnée par l'Éq. (5.40), où N est le nombre total, à l'instant t , des atomes :

$$d^3N = Nf(v)v^2dv d\Omega. \quad (5.57)$$

Si V est le volume total du récipient, la densité volumique spatiale (uniforme) des atomes est :

$$n = \frac{N}{V}. \quad (5.58)$$

Le nombre des atomes par unité de volume, ayant une vitesse se trouvant dans un volume infinitésimal entourant la valeur \mathbf{v} est obtenu en divisant les deux membres de l'Éq. (5.57) par V :

$$d^3n = nf(v)v^2dv \sin\theta d\theta d\varphi. \quad (5.59)$$

Les atomes qui ont une vitesse de module v dirigée suivant la direction définie par les angles (θ, φ) se trouvent dans le cylindre d'aire de section transverse $S \cos \theta$ d'axe parallèle à cette direction. Les atomes qui arrivent sur S pendant un temps dt sont ceux contenus dans le cylindre du type précédent de longueur vdt , dont le volume est $dV = S \cos \theta v dt$. Le nombre des atomes qui arrivent sur S pendant le temps dt à travers ce cylindre est :

$$|d^4 N| = |d^3 n dV| = n f(v) v^3 dv S \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi dt. \quad (5.60)$$

Le nombre total des atomes dont le module de la vitesse est v , avec une bande d'incertitude dv , et qui traversent le trou pendant un temps dt est obtenu en intégrant l'Éq. (5.60) par rapport à l'angle φ entre 0 et 2π et par rapport à l'angle θ entre 0 et $\pi/2$, la région $\pi/2 < \theta < \pi$ correspondant à l'extérieur du récipient ou à des atomes s'éloignant du trou tout en restant à l'intérieur du récipient. On trouve :

$$|d^2 N_v| = n\pi f(v) v^3 S dv dt. \quad (5.61)$$

Si on suppose qu'en traversant le trou les atomes ne sont pas notablement déviés de leur direction initiale, la distribution de leurs vitesses à l'extérieur sera aussi donnée par l'Éq. (5.60). On peut ainsi étudier la distribution de leurs vitesses suivant une direction particulière. Par unité d'angle solide, la direction normale à la paroi ($\theta \simeq 0$) contient le plus grand nombre de particules. En plaçant après le trou des fentes parallèles à la paroi contenant le trou suivant la normale à la paroi, on peut sélectionner un faisceau d'atomes sortant suivant la direction orthogonale à la paroi. Ces atomes sont envoyés vers un cylindre tournant C , sur lequel ils se déposent et noircissent une plaque collée au cylindre (Fig. 5.8). Les fentes sont fermées après un temps Δt .

Or, les atomes les plus rapides d'un jet arrivent les premiers sur le cylindre et noircissent la partie droite de la plaque qui est en train de tourner. Les atomes les plus lents arrivent les derniers sur le cylindre et noircissent la partie gauche de la plaque. Le noircissement de la plaque en un point donné est proportionnel au nombre d'atomes qui arrivent au même instant en ce point, c'est-à-dire au nombre d'atomes ayant une même vitesse v . La mesure (par un microphotomètre) du noircissement de la plaque du cylindre tournant en chacun de ses points permet ainsi de reconstituer expérimentalement la fonction de distribution des vitesses des atomes et de la comparer à l'expression théorique (5.60), où $f(v)$ est donnée par l'Éq. (5.17). Les premières expériences ont eu lieu durant les années

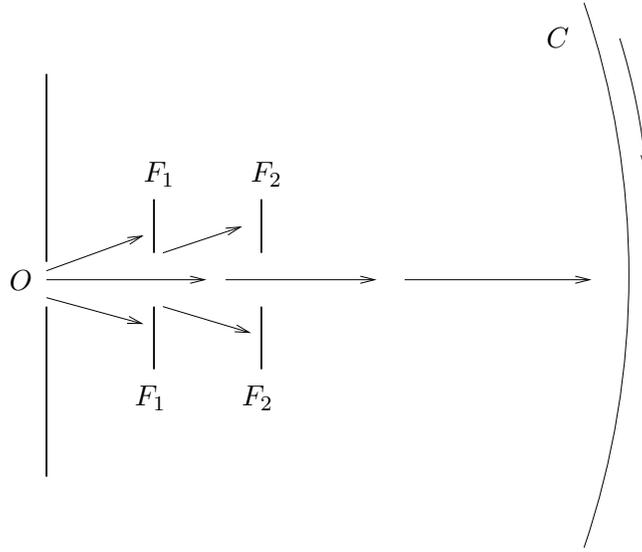


FIG. 5.8 – Faisceau d’atomes sélectionné par les fentes se dirigeant vers le cylindre tournant C .

1930-1934 par Zartman et Ko. La loi de distribution de Maxwell–Boltzmann a été trouvée en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

L’Éq. (5.61) nous donne aussi la loi de diminution au cours du temps du nombre des atomes du récipient troué. Le nombre total des atomes qui sortent par le trou pendant un temps dt est obtenu en intégrant l’Éq. (5.61) par rapport à v (à l’aide des formules (5.45)-(5.46) ou de la table 5.2) :

$$\begin{aligned} |dN(t)| &= \frac{N(t)}{V} \pi S dt \int_0^\infty f(v) v^3 dv \\ &= \frac{N(t) S}{2V} \sqrt{\frac{2kT}{m\pi}} dt. \end{aligned} \quad (5.62)$$

Comme il s’agit d’une diminution de particules dans le volume fixe V , dN est négatif :

$$dN(t) = -N(t) \frac{S}{2V} \sqrt{\frac{2kT}{m\pi}} dt. \quad (5.63)$$

On pose

$$\tau^{-1} = \frac{S}{2V} \sqrt{\frac{2kT}{m\pi}}, \quad (5.64)$$

qui a la dimension inverse d’un temps (τ a la dimension d’un temps). L’Éq. (5.63) s’écrit :

$$dN(t) = -\frac{N(t)}{\tau} dt. \quad (5.65)$$

Sa solution est une fonction exponentielle :

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau}. \quad (5.66)$$

Le paramètre τ , qui représente le temps caractéristique de décroissance du nombre des atomes du récipient, dépend de plusieurs facteurs, S , V , T , m . En particulier, lorsque les dimensions du trou diminuent (S diminue), τ augmente; la sortie des atomes se fait plus lentement avec un trou plus petit. En revanche, lorsque la température augmente, τ diminue; à cause de l'augmentation de l'agitation thermique, les atomes arrivent sur le trou plus fréquemment, ce qui augmente leur probabilité de sortie.

5.5 Équipartition de l'énergie

Le calcul de la valeur moyenne de v_x^2 [Éq. (5.30)], égale à kT/m pour un gaz parfait, nous permet d'en déduire immédiatement celle de l'énergie cinétique par molécule pour un mouvement unidimensionnel suivant l'axe Ox :

$$\overline{E_{cx}} = \frac{1}{2}kT. \quad (5.67)$$

Or, les autres directions spatiales Oy et Oz étant équivalentes à celle de Ox à cause de l'isotropie de l'espace des vitesses (résultant de l'absence de forces extérieures dépendant de la vitesse), on en déduit aussi :

$$\overline{E_{cx}} = \overline{E_{cy}} = \overline{E_{cz}} = \frac{1}{2}kT. \quad (5.68)$$

La valeur moyenne par molécule de l'énergie cinétique complète est alors

$$\overline{E_c} = \overline{E_{cx}} + \overline{E_{cy}} + \overline{E_{cz}} = \frac{3}{2}kT. \quad (5.69)$$

On déduit de ces résultats que chaque *degré de liberté*, qui correspond à une direction indépendante de mouvement possible, contribue, dans le cas des gaz parfaits, avec une égale contribution, $\frac{1}{2}kT$, à la valeur moyenne de l'énergie cinétique des molécules. Le facteur 3 qui apparaît dans $\overline{E_c}$ compte ainsi le nombre de degrés de liberté présents dans le mouvement de la molécule.

Dans les calculs effectués jusqu'à présent nous avons toujours supposé que les molécules étaient des particules ponctuelles ayant seulement un mouvement de translation dans

l'espace; c'est le cas des *molécules monoatomiques*, constituées d'un seul atome. Or, généralement, les molécules ont une structure plus complexe et sont constituées de plusieurs atomes. En plus de leur mouvement de translation dans l'espace, représenté par le déplacement de leur centre d'inertie, elles peuvent aussi avoir un mouvement interne autour de leur centre d'inertie.

Considérons le cas d'une *molécule diatomique* (ou biatomique), représentée sur la figure 5.9, où l'origine O des coordonnées a été choisie au centre d'inertie du système et l'axe Ox suivant la droite joignant les deux atomes A et B .

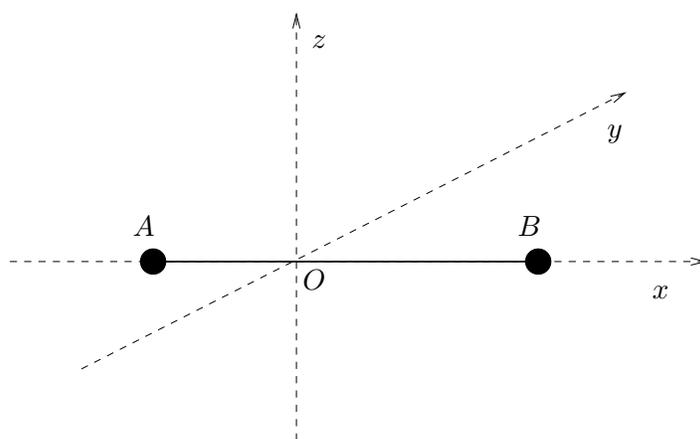


FIG. 5.9 – Molécule diatomique.

La molécule peut ainsi avoir autour de son centre d'inertie un mouvement de rotation, représenté par les deux rotations indépendantes autour des axes Oy et Oz , une rotation autour de Ox laissant le système inchangé. Par conséquent, ce type de mouvement introduit deux degrés de liberté supplémentaires, qui pourront être décrits par les vitesses angulaires de rotation respectives ω_y et ω_z . Les énergies cinétiques correspondantes sont

$$E_{cry} = \frac{1}{2}I\omega_y^2, \quad E_{crz} = \frac{1}{2}I\omega_z^2, \quad I = m_1R_1^2 + m_2R_2^2, \quad (5.70)$$

où I est le moment d'inertie du système par rapport aux axes Oy et Oz , m_1 et m_2 les masses des deux atomes, R_1 et R_2 leurs distances au centre d'inertie. (En général, les moments d'inertie d'un système composé relativement aux axes Oy et Oz sont différents, mais pour le système actuel, il existe une symétrie entre ces deux axes.) Pour tenir compte de la contribution de ce mouvement à la dynamique du système, il faut élargir l'espace

des phases, en y incluant aussi les variables de vitesses angulaires de rotation ω_y et ω_z , et en intégrant pour le calcul de la fonction de partition par rapport à ces variables. La contribution des énergies cinétiques correspondantes s'ajoute à celle de l'énergie cinétique de translation déjà considérée, $\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2$, et fait apparaître dans la fonction de distribution le terme $\exp\{-E_{cry}/(kT) - E_{crz}/(kT)\}$. Ce terme factorise les autres termes déjà considérés dans la fonction de distribution et de ce fait pour le calcul des valeurs moyennes il peut être traité indépendamment. A son tour, il se factorise en deux termes indépendants. Ainsi, l'énergie cinétique moyenne due à la rotation autour de l'axe Oy sera donnée par la formule

$$\overline{E}_{cry} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_y \frac{1}{2}I\omega_y^2 e^{-\frac{1}{2}I\omega_y^2/(kT)}}{\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_y e^{-\frac{1}{2}I\omega_y^2/(kT)}}. \quad (5.71)$$

En effectuant le changement de variable $\omega_y = u\sqrt{2kT/I}$, on retrouve les intégrales gaussiennes déjà rencontrées dans les sections 3.6 et 5.3 et le résultat est :

$$\overline{E}_{cry} = \frac{1}{2}kT. \quad (5.72)$$

De même on trouve :

$$\overline{E}_{crz} = \frac{1}{2}kT. \quad (5.73)$$

Ainsi, chacun des nouveaux degrés de liberté a contribué à la valeur moyenne de l'énergie cinétique par le facteur $\frac{1}{2}kT$. La valeur moyenne par molécule de l'énergie cinétique est maintenant la somme de la valeur moyenne de l'énergie cinétique de translation (5.69) et de la valeur moyenne de l'énergie cinétique de rotation interne (5.72)-(5.73) :

$$\overline{E}_c = \overline{E}_{ct} + \overline{E}_{cr} = \frac{3}{2}kT + \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = \frac{5}{2}kT. \quad (5.74)$$

Dans le cas d'une *molécule triatomique*, représentée sur la figure 5.10, trois mouvements de rotation indépendants sont possibles, faisant intervenir trois degrés de liberté, par exemple les trois vitesses angulaires de rotation autour des axes Ox , Oy et Oz . Un calcul similaire au cas des molécules diatomiques montre que chaque mouvement de rotation indépendant contribue par un facteur additif $\frac{1}{2}kT$ à la valeur moyenne par molécule de l'énergie cinétique, de telle sorte que la valeur moyenne complète de l'énergie cinétique, due aux mouvements de translation et de rotation interne, avec au total six degrés de liberté, devient :

$$\overline{E}_c = \overline{E}_{ct} + \overline{E}_{cr} = \frac{3}{2}kT + \frac{3}{2}kT = \frac{6}{2}kT. \quad (5.75)$$

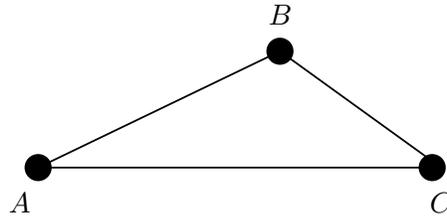


FIG. 5.10 – Molécule triatomique.

Lorsque la température augmente, les molécules composées peuvent aussi avoir un type de mouvement supplémentaire, représenté par la vibration des atomes autour de leur position d'équilibre. Si on représente, dans le cas de la molécule diatomique, par u l'écart de la distance relative des deux atomes à partir de leur distance relative d'équilibre, l'énergie de vibration correspondante s'écrit :

$$E_{vibr} = \frac{1}{2}\mu v_u^2 + \frac{1}{2}Ku^2, \quad (5.76)$$

où μ est la masse réduite des deux atomes, $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, v_u la vitesse suivant u et K la constante de rappel du mouvement vibratoire. Ce type de mouvement introduit deux degrés de liberté supplémentaires représentés par les variables v_u et u . L'introduction de E_{vibr} dans la fonction de partition et l'intégration par rapport aux variables v_u et u , qui se fait comme dans les cas précédents, donne pour les valeurs moyennes le résultat :

$$\overline{E}_{v_u} = \frac{1}{2}kT, \quad \overline{E}_u = \frac{1}{2}kT. \quad (5.77)$$

La valeur moyenne de l'énergie vibratoire d'une molécule diatomique est ainsi

$$\overline{E}_{vibr} = \overline{E}_{v_u} + \overline{E}_u = \frac{2}{2}kT. \quad (5.78)$$

La valeur moyenne complète de l'énergie cinétique de la molécule devient :

$$\overline{E}_c = \overline{E}_{ct} + \overline{E}_{cr} + \overline{E}_{vibr} = \frac{3}{2}kT + \frac{2}{2}kT + \frac{2}{2}kT = \frac{7}{2}kT. \quad (5.79)$$

Ce résultat traduit une propriété générale des gaz parfaits (et des gaz non-parfaits dont les énergies potentielles d'interaction ne dépendent pas des vitesses) connue sous le nom du *théorème de l'équipartition de l'énergie*. Pour un gaz parfait, chaque degré de liberté de l'énergie cinétique contribue par un facteur $\frac{1}{2}kT$ à la valeur moyenne de l'énergie

cinétique d'une molécule. Si on désigne, à une température donnée, par f le nombre de degrés de liberté des molécules contribuant à l'énergie cinétique, la valeur moyenne de celle-ci par molécule est :

$$\overline{E}_c = \frac{f}{2}kT. \quad (5.80)$$

L'énergie cinétique totale du gaz constitué de N molécules est :

$$E_{cT} = N\overline{E}_c = N\frac{f}{2}kT. \quad (5.81)$$

Dans le cas d'un gaz parfait isolé, l'énergie cinétique totale se confond avec l'énergie interne; dans ce cas on a :

$$U = \frac{f}{2}NkT = \frac{f}{2}n_mRT. \quad (5.82)$$

Il faut noter que f dépend de la température. Aux basses températures ($T \leq 250$ K), seuls les degrés de liberté de translation sont présents. A des températures plus élevées (température ambiante) les degrés de liberté de rotation interne apparaissent. Finalement, à des températures encore plus élevées ($T \sim 1000$ K) les degrés de liberté de vibration interne apparaissent aussi. Pour les gaz monoatomiques, $f = 3$ à toute température. Les transitions entre ces différents régimes sont produites par les phénomènes quantiques.

En revanche, l'équation d'état des gaz parfaits [Éq. (4.42)] est la même pour tous les types de molécules, car la pression du gaz dépend uniquement des degrés de liberté de translation spatiale (chocs contre les parois du récipient) et non des degrés de liberté interne des molécules :

$$PV = NkT = n_mRT. \quad (5.83)$$

Le théorème de l'équipartition de l'énergie ne s'applique qu'à l'énergie cinétique des gaz parfaits. Lorsque le gaz est placé en présence d'un champ de force extérieur, la valeur moyenne de l'énergie potentielle correspondante pour une molécule dépend des propriétés détaillées de la force extérieure. Ainsi, dans le cas de la force de la pesanteur (qu'on traitera dans la section 5.6) où il y a un degré de liberté actif (la variable z), on peut calculer la valeur moyenne par molécule de l'énergie potentielle de la pesanteur; on trouve $\overline{E}_p = \langle mgz \rangle = kT$, qui diffère d'un facteur 2 du résultat prédit par le théorème de l'équipartition de l'énergie. La raison en est que l'énergie potentielle précédente est une fonction linéaire de z , alors que toutes les fonctions rencontrées lors de la démonstration du théorème de l'équipartition de l'énergie étaient des fonctions quadratiques de leurs variables.

5.6 L'équation barométrique

Nous considérons dans cette section le cas d'un gaz parfait pour lequel on tient compte des effets du champ de force de la pesanteur, qui représente un exemple de force extérieure statique. En prenant l'axe des z suivant la verticale, avec le sens positif dirigé vers le haut, et l'origine des coordonnées à la surface de la terre, l'énergie potentielle correspondant à une masse m s'écrit :

$$E_p(z) = mgz, \quad (5.84)$$

g étant l'accélération de la pesanteur. Les constantes additives dans l'énergie potentielle peuvent être ignorées, car seules des différences d'énergie sont mesurables, dans lesquelles elles disparaissent ; elles contribuent aussi par des constantes multiplicatives globales à la fonction de partition et disparaissent ainsi de toutes les quantités physiques mesurables.

Nous considérerons ici le cas de l'atmosphère terrestre. La particule constituante du gaz sera représentée par la "molécule" d'air, correspondant en fait à un état moyen entre la molécule d'azote (78% de fraction molaire ou volumique), la molécule d'oxygène (21%) et la molécule d'argon (1%). La masse m qui apparaît dans l'Éq. (5.84) représente ainsi la valeur moyenne pondérée entre les masses des trois types de molécules précédentes (masse molaire moyenne : 29 g mol^{-1}). On fait aussi l'approximation d'une atmosphère terrestre à l'équilibre, s'étendant de la surface de la terre vers une hauteur infinie, avec une température T uniforme, la même à toutes les hauteurs. (En réalité, la température diminue de 6 K par kilomètre d'élévation dans la première couche de l'atmosphère, la troposphère, ayant une épaisseur de quelques dizaines de kilomètres.) Le système considéré sera la quantité d'air contenue dans un cylindre vertical d'aire de section transverse S et de hauteur infinie.

Les molécules d'azote et d'oxygène étant diatomiques et la molécule d'argon monoatomique, la molécule d'air est à 99% diatomique. On peut donc la considérer en bonne approximation comme diatomique. Dans ce cas, il faut aussi tenir compte des deux degrés de liberté internes correspondant aux rotations de la molécule, représentée par un segment de droite joignant les deux atomes (Fig. 5.9), autour des directions orthogonales à son axe (cf. Sect. 5.5). En désignant par ω_1 et ω_2 les deux vitesses angulaires correspondantes, l'énergie cinétique de rotation interne d'une molécule s'écrit [Éq. (5.70)] :

$$E_{cr} = \frac{1}{2}I(\omega_1^2 + \omega_2^2), \quad (5.85)$$

où I représente le moment d'inertie de la molécule par rapport à l'axe de rotation et à son centre d'inertie ; dans le cas présent, $I = \frac{1}{4}mR^2$, où m est la masse de la molécule et R la distance entre les deux atomes. A cause de la présence des deux degrés de liberté supplémentaires, il faut aussi élargir l'espace des phases six-dimensionnel vers un espace des phases huit-dimensionnel, en y incorporant le sous-espace des vitesses angulaires ω . L'élément de volume élémentaire d'une case dans ce sous-espace à deux dimensions sera désigné par ΔV_ω , avec $\Delta V_\omega = \Delta\omega_1\Delta\omega_2$. Dans le cas infinitésimal (passage à la limite continue) on aura $dV_\omega = d\omega_1d\omega_2$

L'énergie d'une molécule est égale à la somme de son énergie cinétique, elle-même composée de la somme de l'énergie cinétique de translation et de l'énergie cinétique de rotation interne, et de son énergie potentielle :

$$\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{v}, \omega) = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 + \frac{1}{2}I(\omega_1^2 + \omega_2^2) + mgz. \quad (5.86)$$

La fonction de partition est donnée par l'Éq. (5.1) élargie à l'espace des phases huit-dimensionnel :

$$Z = \frac{1}{\Delta V \Delta V_v \Delta V_\omega} \int dV dV_v dV_\omega e^{-\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2/(kT)} e^{-\frac{1}{2}I(\omega_1^2 + \omega_2^2)/(kT)} e^{-mgz/(kT)}. \quad (5.87)$$

Les intégrations par rapport au volume spatial et au volume des vitesses (de translation et de rotation interne) se font indépendamment à cause de la factorisation de la fonction exponentielle. L'intégration par rapport au volume des vitesses de translation fut déjà effectuée dans la section 5.2 [Éq. (5.16)]. L'intégration par rapport aux vitesses angulaires de rotation (entre $-\infty$ et $+\infty$) se fait d'une façon similaire, à l'aide de changements de variables et des formules (5.45)-(5.46) et la table 5.2 (pour n pair et avec un facteur 2 multiplicatif supplémentaire à cause de la différence dans les bornes d'intégration). L'intégration par rapport aux variables spatiales x et y donne l'aire S de la section transverse du cylindre. L'intégration par rapport à z , de 0 à l'infini, donne $\frac{kT}{mg}$. On obtient finalement pour la fonction de partition, qu'on notera Z_0 :

$$Z_0 = \frac{1}{\Delta V \Delta V_v \Delta V_\omega} S \left(\frac{kT}{mg} \right) \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2\pi kT}{I} \right). \quad (5.88)$$

On notera que les trois degrés de liberté de la vitesse de translation se manifestent par la présence de la puissance 3/2 du terme $(2\pi kT/m)$, alors que les deux degrés de liberté de la vitesse de rotation interne se manifestent par la puissance 2/2=1 du terme $(2\pi kT/I)$.

Le nombre de molécules contenues dans le cylindre de section S et de hauteur infinie est désigné par N_0 . Le nombre de molécules se trouvant autour du point de l'espace des phases de coordonnées $(\mathbf{r}, \mathbf{v}, \omega)$ dans un volume infinitésimal $dV dV_v dV_\omega$ est donné par la formule (3.39), $N_i = N_0 e^{-\varepsilon_i/(kT)}/Z$, où dans l'expression (5.88) de Z on remplace l'élément de volume $\Delta V \Delta V_v \Delta V_\omega$ par le volume infinitésimal $dV dV_v dV_\omega$ et où l'indice discret i est remplacé par les variables continues $(\mathbf{r}, \mathbf{v}, \omega)$, le nombre de molécules N_i de la case i devenant maintenant le nombre infinitésimal huit-dimensionnel $d^8 N$:

$$d^8 N(\mathbf{r}, \mathbf{v}, \omega) = \frac{N_0}{S} \left(\frac{mg}{kT} \right) \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{I}{2\pi kT} \right) e^{-\frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 / (kT)} e^{-\frac{1}{2} I (\omega_1^2 + \omega_2^2) / (kT)} \times e^{-mgz/(kT)} dV dV_v dV_\omega. \quad (5.89)$$

Pour obtenir la distribution des molécules suivant la variable z , il suffit d'intégrer l'Éq. (5.89) par rapport aux autres variables. On trouve :

$$dN(z) = N_0 \left(\frac{mg}{kT} \right) e^{-mgz/(kT)} dz, \quad (5.90)$$

$dN(z)$ représente le nombre de molécules dans un cylindre de section S et de hauteur dz placé à l'altitude z . Cette équation nous permet de comparer les nombres de molécules contenues dans le cylindre précédent placé à deux altitudes différentes, z_1 et z_2 :

$$\frac{dN(z_2)}{dN(z_1)} = e^{-mg(z_2 - z_1)/(kT)}. \quad (5.91)$$

Le nombre des molécules diminue exponentiellement suivant l'altitude.

La densité volumique (concentration) des molécules est :

$$n(z) = \frac{dN(z)}{dV} = \frac{1}{S} \frac{dN(z)}{dz} = \frac{N_0}{S} \left(\frac{mg}{kT} \right) e^{-mgz/(kT)}. \quad (5.92)$$

La comparaison des concentrations moléculaires à des altitudes différentes vérifie la même loi que l'Éq. (5.91) :

$$\frac{n(z_2)}{n(z_1)} = e^{-mg(z_2 - z_1)/(kT)}. \quad (5.93)$$

Pour calculer la pression de l'air et déterminer l'équation d'état, nous considérons un sous-système du système précédent, constitué d'un cylindre de section S s'étendant de la surface terrestre ($z = 0$) jusqu'à une altitude arbitraire z . Dans la mesure où le système total (l'atmosphère) est en état d'équilibre, on peut aussi considérer ce sous-système comme étant un système indépendant en état d'équilibre. En effet, même si les

molécules d'air ont au niveau microscopique un mouvement d'agitation thermique les faisant déplacer d'une hauteur à l'autre, toutes les grandeurs physiques macroscopiques restent statiques (invariantes au cours du temps) à cause de l'état d'équilibre global ; ainsi, le nombre total des molécules d'air contenu dans le sous-système reste à son tour constant au cours du temps, malgré les déplacements microscopiques des molécules. (Autrement dit, le flux des molécules sortant est constamment compensé par un flux entrant.)

Le nombre de molécules contenues dans le sous-système est obtenu en intégrant l'Éq. (5.90) de 0 à z :

$$\begin{aligned} N(z) &= \int_0^z dN(z') = \int_0^z N_0 \left(\frac{mg}{kT} \right) e^{-mgz'/(kT)} dz' \\ &= N_0 (1 - e^{-mgz/(kT)}). \end{aligned} \quad (5.94)$$

La fonction de partition correspondante $Z(z)$ s'obtient en limitant dans l'Éq. (5.87) le domaine d'intégration de z entre 0 et z :

$$\begin{aligned} Z(z) &= \frac{1}{\Delta V \Delta V_v \Delta V_\omega} \int dV_v dV_\omega e^{-\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2/(kT)} e^{-\frac{1}{2}I(\omega_1^2 + \omega_2^2)/(kT)} \\ &\quad \times \int_S dx dy \int_0^z dz' e^{-mgz'/(kT)}. \end{aligned} \quad (5.95)$$

En factorisant dans le résultat l'expression Z_0 de la fonction de partition du système total [Éq. (5.88)], on obtient :

$$Z(z) = Z_0 (1 - e^{-mgz/(kT)}). \quad (5.96)$$

On notera que dans la limite $z \rightarrow \infty$, $N(z)$ et $Z(z)$ tendent respectivement vers N_0 et Z_0 , grandeurs relatives au système total.

L'énergie libre du sous-système est donné par la formule (3.73), dans laquelle N est remplacé par $N(z)$ et Z par $Z(z)$:

$$F(z) = -N(z)kT \ln Z(z). \quad (5.97)$$

La pression à l'altitude z se calcule à partir de l'Éq. (4.30). Il faut cependant noter que la dérivation par rapport au volume du sous-système se fait à température et à nombre de particules constants ; le sous-système sera supposé enfermé dans un récipient de volume $V = Sz$; la pression à l'altitude z se mesure en laissant la paroi du récipient se trouvant à l'altitude z se déplacer réversiblement ; pendant ce déplacement, le nombre des particules

à l'intérieur du récipient reste constant. En notant aussi que $dV = Sdz$, on obtient :

$$\begin{aligned} P(z) &= - \left(\frac{\partial F(z)}{\partial V(z)} \right)_{T,N(z)} = - \frac{1}{S} \left(\frac{\partial F(z)}{\partial z} \right)_{T,N(z)} \\ &= \frac{N(z)kT}{S} \frac{1}{Z(z)} \left(\frac{\partial Z(z)}{\partial z} \right)_{T,N(z)}. \end{aligned} \quad (5.98)$$

En utilisant l'expression (5.96) de $Z(z)$ et en notant que Z_0 ne dépend pas de z , on trouve :

$$P(z) = \frac{N(z)kT}{S} \left(\frac{mg}{kT} \right) \left(\frac{e^{-mgz/(kT)}}{1 - e^{-mgz/(kT)}} \right). \quad (5.99)$$

Finalement, en remplaçant $N(z)$ par son expression (5.94), on obtient :

$$P(z) = \frac{N_0 mg}{S} e^{-mgz/(kT)}. \quad (5.100)$$

La pression atmosphérique décroît ainsi exponentiellement avec l'altitude.

La pression à la surface de la terre, notée P_0 , est égale à $P(0)$:

$$P_0 = P(0) = \frac{N_0 mg}{S}, \quad (5.101)$$

qui n'est autre que le poids total par unité de surface transverse des molécules d'air présentes dans le cylindre de hauteur infinie.

L'Éq. (5.100) s'écrit aussi :

$$P(z) = P_0 e^{-mgz/(kT)}. \quad (5.102)$$

Cette équation est connue sous le nom de *la loi de l'atmosphère* ou de *l'équation barométrique*.

Pour obtenir l'équation d'état, il suffit d'éliminer dans l'Éq. (5.100) la fonction exponentielle en faveur de la densité volumique $n(z)$ [Éq. (5.92)] :

$$P(z) = n(z)kT. \quad (5.103)$$

On vérifie que l'équation d'état a la forme (4.44) prédite par des considérations générales à partir de l'équation d'état des gaz parfaits qui ne sont pas soumis à des forces extérieures.

La quantité $h = kT/(mg) = RT/(M_{mol}g)$, qui apparaît dans l'argument de la fonction exponentielle, détermine l'ordre de grandeur des distances pour lesquelles la pression et la concentration des molécules diminuent notablement. Pour des températures de l'ordre de 300 K et avec une masse molaire $M_{mol} = 29$ g, $h \simeq 8$ km. Pour de petites variations de

z au voisinage de la surface de la terre ($z \ll h$), on peut utiliser un développement limité de l'Éq. (5.102) :

$$P(z) = P_0 \left(1 - \frac{mgz}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{mgz}{kT} \right)^2 + \dots \right). \quad (5.104)$$

L'énergie interne du sous-système s'étendant jusqu'à l'altitude z , se calcule à partir de la formule (3.46) (en remplaçant dans les diverses expressions $1/(kT)$ par β) :

$$\begin{aligned} U(z) &= -N(z) \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln Z(z) \right)_V = -N(z) \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln Z_0 \right)_V + \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln(1 - e^{-mgz/(kT)}) \right)_V \right) \\ &= N(z) \left[\frac{7}{2} kT - \frac{mgze^{-mgz/(kT)}}{1 - e^{-mgz/(kT)}} \right]. \end{aligned} \quad (5.105)$$

Les molécules d'air étant diatomiques, leur énergie cinétique moyenne résulte de cinq degrés de liberté (trois pour les translations dans l'espace et deux pour les rotations internes). L'énergie cinétique moyenne par molécule est donc [Éq. (5.74)] :

$$\bar{E}_c = \frac{5}{2} kT. \quad (5.106)$$

L'énergie cinétique totale du sous-système est obtenue en multipliant cette valeur par $N(z)$:

$$E_{cT}(z) = N(z) \bar{E}_c = N(z) \frac{5}{2} kT. \quad (5.107)$$

L'énergie potentielle totale du sous-système est obtenue en retranchant $E_{cT}(z)$ de $U(z)$:

$$E_{pT}(z) = U(z) - E_{cT}(z) = N(z) \left[kT - \frac{mgze^{-mgz/(kT)}}{1 - e^{-mgz/(kT)}} \right]. \quad (5.108)$$

L'énergie potentielle moyenne par molécule est obtenue en divisant l'énergie potentielle totale par le nombre des molécules :

$$\bar{E}_p = E_{pT}(z)/N(z) = \left[kT - \frac{mgze^{-mgz/(kT)}}{1 - e^{-mgz/(kT)}} \right]. \quad (5.109)$$

Ce résultat aurait pu aussi être obtenue en calculant directement la valeur moyenne de l'énergie potentielle mgz à l'aide de la fonction de partition $Z(z)$ [Éq. (5.96)].

Aux faibles altitudes, vérifiant la condition $mgz/(kT) \ll 1$, on peut utiliser un développement limité de la fonction exponentielle, comme dans l'Éq. (5.104). Dans cette approximation, les expressions de l'énergie potentielle totale (5.108) du sous-système correspondant et du nombre des molécules (5.94) deviennent à leur ordre dominant :

$$E_{pT}(z) \simeq N(z) \frac{1}{2} mgz, \quad (5.110)$$

$$N(z) \simeq N_0 \frac{mgz}{kT}. \quad (5.111)$$

En comparant les énergies potentielle [Éq. (5.110)] et cinétique [Éq. (5.107)], on trouve :

$$\frac{E_{pT}(z)}{E_{cT}(z)} = \frac{mgz}{5kT} \ll 1. \quad (5.112)$$

Par conséquent, aux faibles altitudes, l'effet de la pesanteur est négligeable devant celui de l'agitation thermique dans la distribution des molécules dans l'espace des phases. [Avec notre choix de l'origine de l'énergie potentielle [Éq. (5.84)], $E_{pT}(z)$ correspond en fait à la différence d'énergie potentielle $E_{pT}(z) - E_{pT}(0)$.]

En prenant dans les Éqs. (5.94), (5.105), (5.107), (5.108) la limite $z \rightarrow \infty$, on trouve les valeurs correspondantes du système total s'étendant à des altitudes très élevées :

$$U_0 = N_0 \frac{7}{2} kT, \quad E_{cT0} = N_0 \frac{5}{2} kT, \quad E_{pT0} = N_0 kT. \quad (5.113)$$

Nous remarquons que l'énergie potentielle totale de la pesanteur, qui correspond à un degré de liberté (la variable z), contribue avec le facteur $kT = \frac{2}{2}kT$, au lieu de $\frac{1}{2}kT$ qui résulterait de l'application du théorème de l'équipartition de l'énergie (Sect. 5.5). Ce théorème n'est donc pas applicable pour le cas de la pesanteur, car son énergie potentielle est une fonction linéaire de z , au lieu d'en être une fonction quadratique (condition nécessaire de son applicabilité).

En revenant à la concentration des molécules d'air dans l'espace, nous remarquons, d'après l'Éq. (5.93), que la comparaison des concentrations des molécules d'air à des altitudes différentes nous permet d'avoir une détermination expérimentale de la valeur de la constante de Boltzmann. Celle-ci, à travers sa relation avec la constante des gaz parfaits, $R = N_{Av}k$ [Éq. (4.48)], qui est déterminée indépendamment sur le plan expérimental à partir de la loi des gaz parfaits (4.49), permet à son tour d'avoir une mesure expérimentale du nombre d'Avogadro N_{Av} . C'est cette méthode qu'utilisa Jean Perrin en 1909 pour mesurer le nombre d'Avogadro. Mais l'utilisation de l'Éq. (5.93) avec les molécules d'air de l'atmosphère nécessiterait la montée à des altitudes élevées (de plusieurs kilomètres, cf. la discussion précédant le développement limité (5.104) de la pression), qui était difficile à l'époque. Perrin utilisa à la place des molécules d'air de l'atmosphère terrestre des particules microscopiques (sphérules) suspendues dans un liquide de densité légèrement plus faible pour atténuer l'effet de la pesanteur (dans la mesure où la masse des sphérules est beaucoup plus grande que la masse des molécules), la pression du liquide agissant en sens opposé. Il put ainsi vérifier les lois exponentielles (5.92) et (5.102) des variations

de la concentration et de la pression suivant l'altitude et obtenir à la fin une estimation quantitative du nombre d'Avogadro de l'ordre de $(6,5-7,2)\times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Plus tard, des méthodes expérimentales différentes (électrolyse, diffusion de rayons X par des cristaux) permirent l'obtention d'une valeur plus précise de N_{Av} , soit $6,02\times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ [Éq. (1.1)].

Chapitre 6

Transformations des systèmes

6.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des transformations des systèmes lorsque les conditions assurant l'état d'équilibre sont modifiées. Dans ce cas, le système considéré ne se trouve plus dans un état d'équilibre et, d'après le deuxième principe de la thermodynamique, évolue vers un nouvel état d'équilibre. La transformation sera en général irréversible si les changements intervenus se sont faits d'une façon brutale ou rapide, mais par une intervention extérieure on peut aussi réaliser des transformations quasi-statiques ou réversibles en maintenant le système à l'état de quasi-équilibre à chaque instant.

Nous avons déjà rencontré dans le chapitre 4 la plupart des transformations importantes qui apparaissent en thermodynamique. Nous complétons ici leur étude en analysant certains aspects nouveaux.

D'une façon générale, l'étude des transformations des systèmes peut se faire à l'aide de l'identité thermodynamique [Éq. (4.21)], qui est valable pour tout type de transformation.

6.2 Transformations réversibles

Ce sont des transformations qui se font par une succession d'états d'équilibre infiniment voisins. Les états intermédiaires entre l'état initial et l'état final sont ainsi des états d'équilibre. Ces transformations sont réalisées très lentement afin de laisser au système le temps de retrouver un état d'équilibre à chaque instant.

Un exemple d'une transformation réversible est donné par l'expérience suivante (Fig. 6.1).

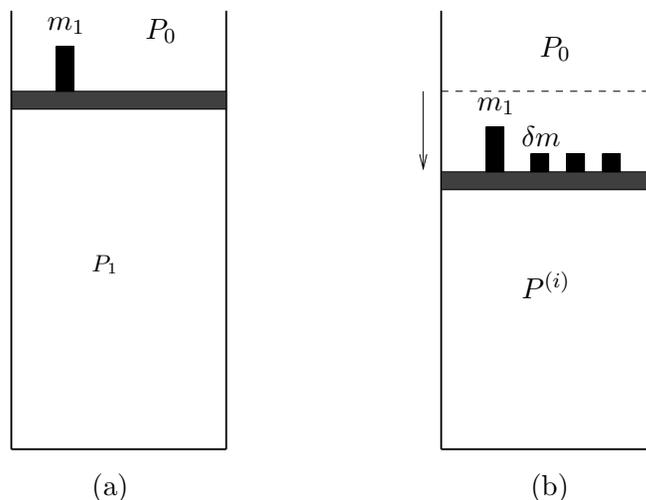


FIG. 6.1 – Enfoncement réversible d'un piston. (a) État d'équilibre initial. (b) État intermédiaire d'équilibre.

Une enceinte contenant un gaz est fermée par le haut par un piston mobile de masse négligeable et d'aire S , pouvant se déplacer sans frottement. Une masse m_1 se trouve sur le piston qui est à l'état d'équilibre. La pression atmosphérique étant P_0 , la pression du gaz, qui est en état d'équilibre, est alors

$$P_1 = P_0 + \frac{m_1 g}{S}, \quad (6.1)$$

g étant l'accélération de la pesanteur. On ajoute successivement sur le piston des masses infinitésimales δm . Après chaque opération de placement d'une masse δm on attend un certain temps ; le piston s'enfonce légèrement et s'immobilise à une nouvelle hauteur infiniment voisine de la précédente ; on ajoute alors une nouvelle masse δm et ainsi de suite. Après i opérations, la pression du gaz sera :

$$P^{(i)} = P_0 + \frac{(m_1 + i\delta m)g}{S}. \quad (6.2)$$

A la fin de cette série d'opérations, la masse totale placée (en dehors de m_1) est m_2 . Dans l'état d'équilibre final, la pression du gaz est :

$$P_2 = P_0 + \frac{(m_1 + m_2)g}{S}. \quad (6.3)$$

Pour compléter l'étude de cette transformation, on reprend l'expérience en sens inverse. On enlève successivement, mais lentement, les masses δm . Les frottements étant absents, on vérifie qu'après chaque opération le piston retrouve la même hauteur à laquelle il s'était immobilisé durant la première phase de l'expérience. Ainsi, si sur le piston il reste i masses δm , la hauteur h_i d'équilibre du piston sera la même durant la phase de remontée que durant la phase d'enfoncement. Cette propriété nous garantit que la transformation du système est effectivement réversible. Si le piston ne retrouvait pas durant la remontée les mêmes hauteurs d'équilibre que durant la descente (dans les mêmes conditions, c'est-à-dire avec les mêmes masses), ceci signifierait que la transformation est irréversible.

Nous avons déjà vu que dans une transformation réversible le travail infinitésimal δW reçu par le système est égal à $-PdV$ [Éq. (4.9)], où dV est la variation infinitésimale du volume du système :

$$\delta W = -PdV. \quad (6.4)$$

Pour calculer le travail reçu par le système entre l'état initial, où le volume est V_1 , et l'état final, où le volume est V_2 , il suffit d'intégrer cette équation entre ces deux états :

$$W = \int_1^2 \delta W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV. \quad (6.5)$$

Cette intégrale ne peut cependant être calculée tant que l'expression de P en fonction de V n'est pas précisée. La seule utilisation de l'équation d'état ne saurait être suffisante, car dans ce cas P serait éliminée en fonction du volume et de la température et c'est cette dernière qui resterait inconnue. Il est donc nécessaire de préciser *le chemin d'évolution du système*, ou, d'une façon équivalente, le type de transformation considérée. Par exemple, nous avons déjà rencontré au chapitre 4 les transformations isothermes, pour lesquelles la température reste constante, les transformations adiabatiques, pour lesquelles le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur, etc.. Chacune de ces transformations détermine, avec l'équation d'état, la variation de P en fonction de V . Dans ce cas, on pourrait éliminer dans l'intégrant de l'Éq. (6.5) P en fonction de V et procéder à l'intégration.

Le calcul du travail reçu a aussi une interprétation graphique simple. Pour cela, on considère le plan des variables V et P , appelé *diagramme de Clapeyron* (Fig. 6.2).

Supposons que le type de transformation (réversible) soit connu ; dans ce cas, P est une fonction connue de V et est représentée dans ce diagramme par une courbe allant du point A , d'abscisse V_1 , au point B , d'abscisse V_2 ($V_2 > V_1$ sur la figure). D'après la

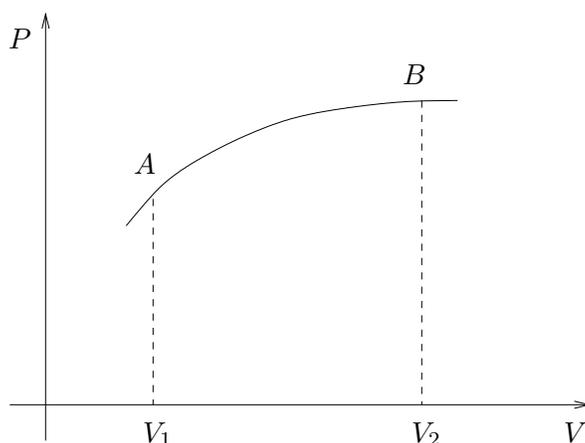


FIG. 6.2 – Diagramme de Clapeyron.

définition des intégrales, l'intégrale $\int_{V_1}^{V_2} P dV$ n'est autre que l'aire de la surface délimitée par la courbe AB et le segment V_1V_2 . On a donc :

$$W = -\text{Aire}(V_1ABV_2). \quad (6.6)$$

Il est à noter que l'aire est définie ici au sens algébrique : elle est négative si $V_2 < V_1$. On voit d'après les Éqs. (6.5)-(6.6) que si le gaz se détend, $V_2 > V_1$, le travail reçu sera négatif, le gaz perdant de l'énergie en poussant le piston ; en revanche si le gaz est comprimé, $V_2 < V_1$, le travail reçu sera positif, le gaz gagnant de l'énergie externe fournie par l'enfoncement du piston.

La transformation considérée étant réversible, l'entropie du système total, composé du système (gaz dans l'enceinte) et du milieu extérieur, reste conservée ; mais en général, suivant le type plus détaillé de la transformation réversible, l'entropie du système lui-même (gaz dans l'enceinte) peut varier dans un sens ou dans l'autre. Ainsi, si la transformation est isotherme, le système continue d'échanger de la chaleur avec le milieu extérieur et dans ce cas la variation de son entropie est proportionnelle à la quantité de chaleur reçue, $(dS)_{revsb} = \delta Q/T$ [Éq. (4.23)]. Si en revanche la transformation est adiabatique, le système n'échange pas de la chaleur avec le milieu extérieur et dans ce cas son entropie reste constante.

6.3 Transformations irréversibles

Ce sont des transformations au cours desquelles l'équilibre du système est rompu à certains instants ou durant des intervalles finis de temps. Les raisons de la perte d'équilibre peuvent être d'origine mécanique, par exemple après la libération ou la rupture de certaines contraintes qui assuraient l'équilibre mécanique du système ou l'immobilité de certaines parois du récipient qui enferme le gaz, ou thermique, par exemple lors des échanges de chaleur avec le milieu ambiant se traduisant par des pertes d'énergie irrécupérables.

Des exemples typiques de transformations irréversibles sont donnés par les expériences de détente d'un gaz et de mélange de deux gaz, étudiées dans le chapitre 1, Sect. 1.7, et dans le chapitre 4, Sects. 4.1 et 4.3. Au cours d'une transformation irréversible, la quantité $-PdV$, où P est la pression du gaz, ne représente plus en général le travail infinitésimal δW reçu par le système :

$$(\delta W)_{irreversible} \neq -PdV. \quad (6.7)$$

Dans des cas extrêmes, le système peut ne recevoir aucun travail, bien que son volume varie. C'est le cas de la détente d'un gaz parfait isolé (Fig. 6.3), analysée dans la section 4.1. En se détendant, le gaz n'effectue aucun travail et ne reçoit aucune énergie thermique ; par conséquent son énergie interne ne varie pas. En revanche, la quantité $-PdV$ est différente de zéro, puisque $dV > 0$ (le volume du gaz augmente). On a montré dans la Sect. 4.1, en utilisant l'identité thermodynamique (4.21), que l'entropie du gaz augmente au cours de cette transformation [Éqs. (4.25)-(4.26)], ceci étant dû à l'augmentation du nombre des microétats accessibles dans l'espace des phases.

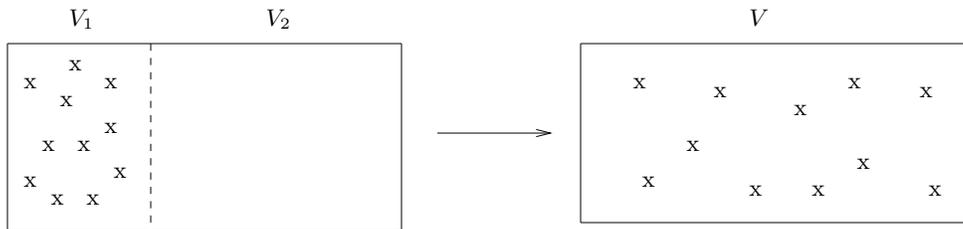


FIG. 6.3 – Détente d'un gaz parfait isolé.

Nous avons aussi une situation analogue dans le cas du mélange de deux gaz parfaits, analysée dans la section 4.3, la transformation étant irréversible. On montre aussi que

l'entropie totale augmente [Éq. (4.75)].

A titre d'exemple, on peut analyser l'expérience de l'enfoncement du piston dans le cas d'une transformation irréversible. Pour simplifier l'analyse et mettre en relief certains faits saillants de l'irréversibilité, on éliminera les causes triviales de l'irréversibilité; pour cela on supposera que les frottements sont négligeables et que le système est thermiquement isolé, la transformation étant alors adiabatique. On reprend l'expérience de la figure 6.1, où dans l'état initial le piston, sur lequel est placée la masse m_1 , est immobile. On ajoute alors en une seule fois la masse m_2 (Fig. 6.4).

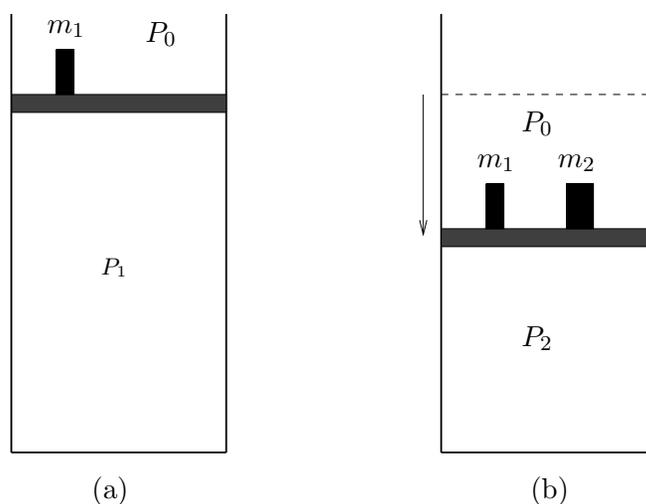


FIG. 6.4 – Enfoncement irréversible du piston. (a) État d'équilibre initial. (b) La masse m_2 est ajoutée en une seule fois.

Le piston s'enfonce rapidement, puis commence à avoir des oscillations autour de sa nouvelle position d'équilibre et finalement s'immobilise à cette position. Dans l'état initial, la pression du gaz est donnée par l'Éq. (6.1) et dans l'état final, par l'Éq. (6.3). Ces deux valeurs sont les mêmes que dans l'expérience avec une transformation réversible. On constate cependant que l'enfoncement du piston dans le cas présent est plus faible que dans le cas réversible (adiabatique); le volume occupé par le gaz est donc plus grand. Dans la mesure où la pression est la même dans les deux cas [Éq. (6.3)], l'équation d'état des gaz parfaits implique que la température finale du gaz dans l'expérience présente est supérieure à celle du cas réversible. En nous référant à la formule donnant l'entropie d'un gaz parfait, Éqs. (4.60) et (4.67), nous constatons qu'un gaz possédant un plus grand

volume et une plus grande température qu'un autre (de même nature) a une entropie plus élevée. On en déduit que l'entropie du gaz dans l'expérience actuelle a augmenté, ce qui est le signe de l'irréversibilité. Celle-ci est due à la rapidité de la transformation, qui fait augmenter subitement le nombre des microétats accessibles de l'espace des phases.

On reprend maintenant l'expérience en sens inverse, en enlevant en une seule fois la masse m_2 . Le piston remonte rapidement, a des oscillations autour de sa nouvelle position d'équilibre, puis s'immobilise à cette position. La nouvelle pression du gaz est donnée par l'Éq. (6.1). On constate cependant que le piston est remonté plus haut que sa position initiale avant l'enfoncement. Ceci ne peut s'expliquer que par une température plus élevée que dans l'état initial (avant l'enfoncement), phénomène lié à l'augmentation de l'entropie. Au cours de la première phase de l'expérience, le système a reçu un travail mécanique du milieu extérieur, qui a été transféré à son énergie interne. Dans la deuxième phase de l'expérience, le système n'a pas restitué au milieu extérieur tout le travail mécanique reçu lors de la première phase de l'expérience, d'où la température plus élevée à l'état final.

En général, pour décider si une transformation est réversible ou non il faut calculer la variation de l'entropie du *système total* en considération. Seule la conservation de l'entropie totale est une condition nécessaire et suffisante de la réversibilité d'une transformation. Mais souvent on utilise l'approximation de réversibilité au niveau d'un sous-système d'un système total, sans que cela implique la réversibilité au niveau global si le sous-système en question n'est pas isolé. La situation se simplifie cependant dans le cas des transformations *adiabatiques*. Dans ce cas, les divers sous-systèmes ne s'échangent pas d'énergie thermique, leurs interactions mutuelles étant essentiellement d'origine mécanique. Nous avons vu au chapitre 4 [Éq. (4.23)] que lors d'une transformation réversible la variation d'entropie d'un système est proportionnelle à la quantité de chaleur reçue : $(dS)_{revsb} = \delta Q/T$. Si en outre la transformation est adiabatique, $\delta Q = 0$, on a $(dS)_{revsb+ad} = 0$ [Éq. (4.24)]. Ce résultat est valable pour chacun des sous-systèmes du système total considéré. Par conséquent, lors d'une transformation adiabatique, la variation éventuelle de l'entropie d'un sous-système est un signe direct d'irréversibilité (dans ce cas, on a nécessairement $dS > 0$); il n'est pas alors nécessaire d'additionner les variations d'entropie des autres sous-systèmes du système total. C'est effectivement la situation dans l'expérience qu'on vient de décrire. La nature irréversible de la transformation adiabatique considérée implique une augmentation de l'entropie du gaz; celle-ci se traduit par les augmentations

de volume et de température relativement à la situation de la transformation réversible et aussi entre l'état final (après enfoncement et remontée du piston) et l'état initial.

6.4 Transformations isothermes

Au cours de ces transformations, le système garde une température constante. Ceci n'est possible, en général, que si le système échange de l'énergie thermique avec le milieu extérieur.

Si le gaz est parfait, son énergie interne, dans le cas où il ne subit pas l'influence de forces extérieures, dépend uniquement de la température [Éq. (5.82)]. Par conséquent, au cours d'une transformation isotherme, son énergie interne ne varie pas :

$$dU = 0. \quad (6.8)$$

En tenant compte de la loi de conservation de l'énergie [Éq. (4.11)], on en déduit :

$$\delta Q + \delta W = 0. \quad (6.9)$$

Ceci signifie que si au cours de la transformation le gaz reçoit du travail, il doit aussi recevoir (avec un signe opposé) de la chaleur. Ainsi, si on reprend l'expérience de la transformation réversible de la section 6.2 (l'enfoncement du piston) dans des conditions isothermes, le gaz reçoit durant l'enfoncement un travail positif, car $\delta W = -PdV$, avec $dV < 0$ durant l'enfoncement. Donc, d'après l'Éq. (6.9), il cède de la chaleur au milieu extérieur afin de maintenir constante sa température. Durant la phase de remontée, $dV > 0$ et $\delta W < 0$; dans ce cas, le gaz reçoit de la chaleur du milieu extérieur.

On peut calculer le travail reçu par le système au cours d'une transformation réversible isotherme si on connaît l'équation d'état du gaz considéré. Pour cela, on utilise l'Éq. (6.5). La pression P peut être en général exprimée en fonction du volume et de la température par l'intermédiaire de l'équation d'état. Comme la température reste constante au cours de la transformation, la variable T sort à l'extérieur de l'intégrale et on reste avec un ou plusieurs intégrands dépendant uniquement de V , qu'on peut, en principe, intégrer. Cette procédure générale se simplifie considérablement dans le cas des gaz parfaits et le résultat peut être obtenu sous une forme explicite. En utilisant l'Éq. d'état (5.83), la pression peut être éliminée en fonction du volume et de la température :

$$P = n_m R \frac{T}{V}; \quad (6.10)$$

l'intégrale (6.5) devient :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} n_m RT \frac{dV}{V} = -n_m RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}, \quad (6.11)$$

où, dans la dernière expression, on a utilisé le fait que T reste constante au cours de la transformation. La dernière intégrale se calcule facilement et on trouve :

$$W = -n_m RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right). \quad (6.12)$$

On vérifie que lorsque $V_2 > V_1$ (détente) le travail reçu est négatif, ce qui signifie que le gaz en poussant le piston ou les parois du récipient effectue un travail.

Dans le cas des gaz parfaits, la transformation isotherme est représentée dans le diagramme de Clapeyron par la courbe de variation de P en fonction de V , donnée par l'Éq. (6.10), qui est une hyperbole (Fig. 6.5).

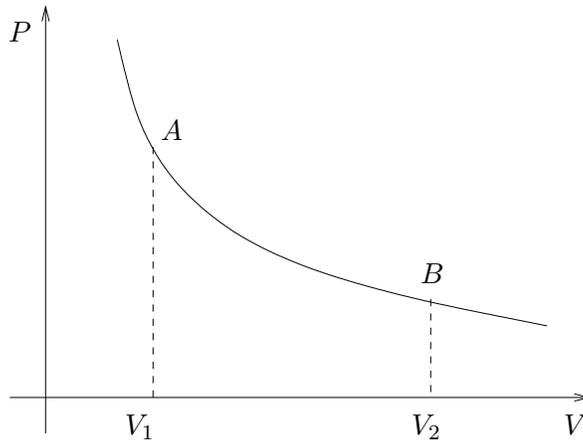


FIG. 6.5 – Transformation isotherme.

D'après le résultat (6.6), le travail calculé par la formule (6.12) n'est autre que l'aire de la surface V_1ABV_2 multipliée par un signe moins.

Une quantité intéressante souvent utilisée lors des transformations isothermes est *le coefficient de compressibilité isotherme*, qui est noté χ_T et défini comme suit :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (6.13)$$

Il représente le taux de variation relative du volume de la substance par rapport à la variation de la pression à température constante. Dans le cas des gaz parfaits, l'expression

de χ_T s'obtient facilement en utilisant l'équation d'état ; on trouve :

$$\chi_T = \frac{1}{P}. \quad (6.14)$$

On note que χ_T n'est pas une constante, mais généralement est une fonction des variables d'état.

6.5 Transformations adiabatiques. Loi de Laplace

Au cours de ces transformations le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur :

$$\delta Q = 0. \quad (6.15)$$

Dans ce cas, la variation de l'énergie interne du système est entièrement donnée par le travail reçu :

$$dU = \delta W. \quad (6.16)$$

L'énergie interne étant une fonction d'état et dU étant une différentielle totale (cf. Sect. 4.1), il s'ensuit que lors d'une transformation adiabatique δW devient aussi une différentielle totale et sa variation finie dépend uniquement de l'état initial et de l'état final, indépendamment du chemin suivi.

Lorsqu'en outre la transformation adiabatique se fait d'une façon réversible, elle devient isentropique, c'est-à-dire conserve l'entropie du système, même si celui-ci fait partie d'un système total plus grand (cf. Sects. 4.1 et 6.3). Au cours d'une transformation réversible le travail reçu élémentaire prend la forme (6.4), d'où l'Éq. (6.16) devient :

$$dU = -PdV. \quad (6.17)$$

Or, pour un gaz parfait isolé avec f degrés de liberté, l'énergie interne est donnée par l'Éq. (5.82) :

$$U = \frac{f}{2}n_mRT, \quad (6.18)$$

d'où on obtient :

$$dU = \frac{f}{2}n_mRdT. \quad (6.19)$$

Or, la température peut être exprimée en fonction de la pression et du volume par l'intermédiaire de l'équation d'état [Éq. (5.83)] :

$$n_mRT = PV, \quad (6.20)$$

ce qui nous donne l'expression de la variation dT en fonction des variations de V et de P :

$$n_m R dT = P dV + V dP. \quad (6.21)$$

En égalisant les deux expressions (6.17) et (6.19) de dU , on obtient :

$$-P dV = \frac{f}{2}(P dV + V dP) \quad (6.22)$$

ou

$$\frac{(f+2)}{2} P dV + \frac{f}{2} V dP = 0. \quad (6.23)$$

On représente généralement le rapport $(f+2)/f$ par le symbole γ :

$$\gamma \equiv \frac{(f+2)}{f}. \quad (6.24)$$

L'Éq. (6.23) devient :

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0. \quad (6.25)$$

C'est une équation différentielle aux variables séparées, qui peut être immédiatement intégrée. On l'intégrera entre un état initial et un état final caractérisés par les valeurs (V_0, P_0) et (V, P) respectivement :

$$\int_{P_0}^P \frac{dP'}{P'} + \gamma \int_{V_0}^V \frac{dV'}{V'} = 0, \quad (6.26)$$

ce qui donne :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + \gamma \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \ln\left(\frac{P}{P_0}\left(\frac{V}{V_0}\right)^\gamma\right) = 0. \quad (6.27)$$

On en déduit la relation

$$PV^\gamma = P_0 V_0^\gamma = \text{const.} \quad (6.28)$$

Elle nous donne la loi d'évolution de la pression en fonction du volume lors d'une transformation adiabatique réversible. Elle est connue sous le nom de *la loi de Laplace*.

En utilisant l'équation d'état, on peut éliminer la pression en fonction de la température et du volume et obtenir une autre forme de la loi de Laplace :

$$TV^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (6.29)$$

On peut aussi éliminer V en fonction de P et de T , ce qui donne :

$$P^{1-\gamma} T^\gamma = P_0^{1-\gamma} T_0^\gamma = \text{const.} \quad (6.30)$$

La loi de Laplace (6.28) peut être représentée dans le diagramme de Clapeyron par une courbe donnant la variation de P en fonction de V : $P = \text{const.}/V^\gamma$. Il est utile de comparer cette courbe à celle qu'on aurait dans le cas d'une transformation isotherme [Éq. (6.10)]. Or, le coefficient γ , défini par l'Éq. (6.24), est toujours supérieur à 1 :

$$\gamma > 1. \quad (6.31)$$

Ceci signifie que la pente (en module) de la courbe adiabatique réversible est toujours plus forte que celle de l'isotherme réversible. Si on part d'un état initial A dans le diagramme de Clapeyron, dans le cas d'une détente la courbe adiabatique se trouvera au-dessous de la courbe isotherme ; le système effectue donc un travail plus petit que lors d'une transformation isotherme. En revanche, dans le cas d'une compression, la courbe adiabatique se trouve au-dessus de la courbe isotherme ; le système reçoit alors un travail plus grand que lors d'une transformation isotherme. Les deux courbes précédentes sont représentées sur la figure 6.6.

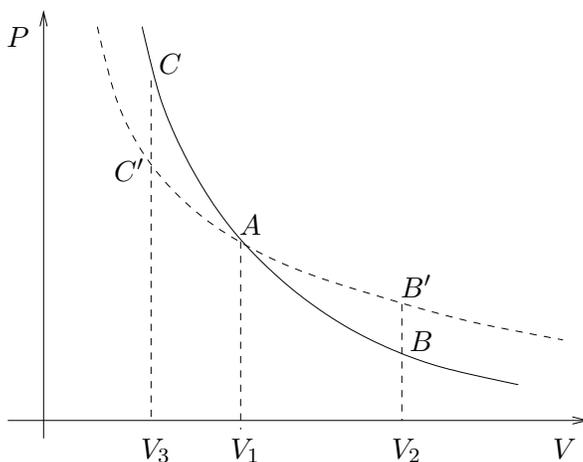


FIG. 6.6 – Transformation adiabatique (courbe en traits pleins) et transformation isotherme (courbe en traits pointillés). L'état initial correspond au point A . Les lignes AB et AB' représentent respectivement des détentes adiabatique et isotherme. Les lignes AC et AC' représentent respectivement des compressions adiabatique et isotherme.

Le travail reçu par le système au cours d'une transformation adiabatique réversible (ou isentropique) se calcule en utilisant l'Éq. (6.5) et la loi de Laplace (6.28). On le calcule

entre les états initial (V_1, P_1) et final (V_2, P_2) :

$$\begin{aligned}
 W &= - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} P_1 V_1^\gamma = - P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} \\
 &= \frac{P_1 V_1^\gamma}{(\gamma - 1)} V^{-\gamma+1} \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{P_1 V_1^\gamma}{(\gamma - 1)} (V_2^{-\gamma+1} - V_1^{-\gamma+1}) \\
 &= \frac{1}{(\gamma - 1)} P_1 V_1 \left(\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right) \\
 &= \frac{1}{(\gamma - 1)} (P_2 V_2 - P_1 V_1) = \frac{f}{2} n_m R (T_2 - T_1) = (U_2 - U_1) = \Delta U. \quad (6.32)
 \end{aligned}$$

On vérifie que pour $V_2 > V_1$ (détente), le travail reçu est négatif.

D'autre part, la relation infinitésimale (6.16) devient sous forme finie (entre l'état initial et l'état final) :

$$W = \Delta U, \quad (6.33)$$

vérifiée aussi avec l'Éq. (6.32). La transformation étant isentropique (adiabatique et réversible), on a aussi $dS = 0$, d'où sous forme finie :

$$\Delta S = 0. \quad (6.34)$$

Le coefficient de compressibilité adiabatique, noté χ_Q , est défini comme son analogue isotherme (6.13) :

$$\chi_Q = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_Q. \quad (6.35)$$

Lorsqu'en outre la transformation est réversible, elle devient isentropique (à entropie constante, cf. Sect. 4.1); on définit alors le coefficient de compressibilité isentropique χ_S :

$$\chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S. \quad (6.36)$$

Dans le cas des gaz parfaits, on peut utiliser la loi de Laplace (6.28) pour calculer χ_S ; on trouve :

$$\chi_S = \frac{1}{\gamma P}, \quad (6.37)$$

qui est à comparer au coefficient correspondant isotherme (6.14). On a ainsi $\chi_S < \chi_T$.

6.6 Transformations cycliques. Fonctions d'état et différentielles totales

Au cours de ces transformations, le système passe par plusieurs états et revient à son état initial; autrement dit, l'état final de la transformation est identique à l'état initial. Pour que cette identification soit possible, il faut que *toutes* les variables d'état décrivant le système retrouvent leur valeur initiale. La figure 6.7 décrit dans le diagramme de Clapeyron une transformation cyclique; l'état initial du système est représenté par le point A ; le système évolue en passant par l'état B , puis C et D et finalement revient à l'état A , donc retrouve les mêmes valeurs initiales de volume et de pression; comme l'équation d'état détermine la température en fonction du volume et de la pression (nous supposons qu'au cours de la transformation le nombre des molécules ne change pas), le système retrouve aussi dans l'état final sa température initiale.

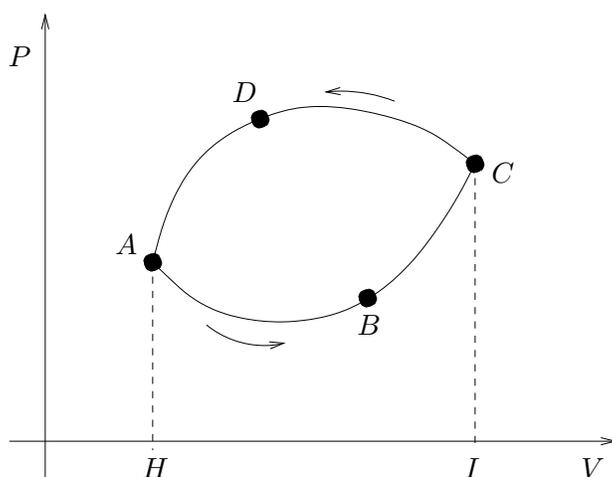


FIG. 6.7 – Transformation cyclique.

On peut calculer le travail reçu par le système au cours d'une transformation cyclique réversible. Pour cela, il suffit d'utiliser le résultat (6.6). Le travail reçu pendant la transformation ABC est :

$$W_{ABC} = -\text{Aire}(HABCI). \quad (6.38)$$

Le travail reçu pendant la transformation CDA est :

$$W_{CDA} = -\text{Aire}(ICDAH) = +\text{Aire}(HADCI). \quad (6.39)$$

Le travail total reçu est :

$$\begin{aligned}
 W_{tot} &= W_{ABCD A} = W_{ABC} + W_{CDA} \\
 &= \text{Aire}(HADCI) - \text{Aire}(HABCI) \\
 &= \text{Aire}(ADCBA) = -\text{Aire}(ABCD A).
 \end{aligned} \tag{6.40}$$

C'est donc l'opposée de l'aire algébrique de la surface délimitée par le contour fermé $ABCD A$ représentant le chemin suivi dans le diagramme de Clapeyron. D'après le sens emprunté par le système sur la figure 6.7, le travail total reçu est positif. Si le système avait emprunté le chemin inverse, c'est-à-dire la courbe $ADCBA$, le travail reçu serait négatif, les aires étant calculées algébriquement.

Nous constatons d'après le résultat précédent, que le travail total reçu par le système au cours d'une transformation cyclique n'est pas nul et dépend du chemin suivi. Ce résultat illustre la propriété que nous avons soulignée dans le chapitre 4, Sect. 4.1, que *le travail n'est pas une fonction d'état*. Une fonction d'état, est, par définition, une fonction explicite des variables d'état. Dans une transformation cyclique, les variables d'état retrouvant dans l'état final leur valeur initiale, il s'ensuit que la fonction d'état retrouve aussi sa valeur initiale. Par conséquent, *la variation totale d'une fonction d'état au cours d'une transformation cyclique est nulle quel que soit le chemin suivi*. Ce résultat est indépendant en particulier de la nature réversible ou irréversible de la transformation.

Un exemple d'une fonction d'état est l'énergie interne U . Celle-ci est en général une fonction du nombre des molécules, du volume et de la température : $U = U(N, V, T)$. Dans le cas des gaz parfaits isolés, U ne dépend pas du volume : $U = U(N, T) = \frac{f}{2}NkT$ pour un gaz avec f degrés de liberté [Éq. (5.82)]. On a ainsi entre l'état initial (i) et l'état final (f) d'une transformation cyclique :

$$\Delta U = U_f - U_i = \frac{f}{2}Nk(T_f - T_i) = 0, \tag{6.41}$$

puisque $T_f = T_i$. D'une façon plus générale ΔU est l'intégrale entre l'état initial et l'état final de dU :

$$\Delta U = \int_{U_i}^{U_f} dU = U_f - U_i = 0 \tag{6.42}$$

(pour une transformation cyclique). Ce résultat a été possible à cause du fait que dU est une différentielle totale ou exacte; son intégrale est U prise aux deux valeurs U_f et U_i et leur différence ne dépend pas du chemin suivi par le système pour passer de l'état i à

l'état f . Dans le cas du travail, la quantité infinitésimale δW n'est pas une différentielle totale et par conséquent son intégrale entre un état initial et un état final dépend du chemin suivi.

Nous allons préciser maintenant les conditions mathématiques qui nous permettent de reconnaître si une quantité infinitésimale de plusieurs variables est une différentielle totale ou non. Nous considérerons pour simplifier la présentation le cas de deux variables, la généralisation à un nombre plus élevé de variables étant immédiate. Soit f une fonction des variables indépendantes x et y : $f = f(x, y)$. Sa différentielle totale est obtenue en sommant les contributions provenant des variations infinitésimales indépendantes dx et dy :

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy. \quad (6.43)$$

(Voir aussi les Éqs. (3.5)-(3.6).) Par conséquent, toute forme infinitésimale, pour qu'elle représente une différentielle totale, c'est-à-dire pour qu'elle soit la différentielle d'une fonction, doit posséder la structure précédente. Pour mettre en évidence les éléments de comparaison, considérons une quantité infinitésimale δg ayant la décomposition générale suivante :

$$\delta g = a(x, y)dx + b(x, y)dy, \quad (6.44)$$

où a et b sont des fonctions explicites de x et de y . Si δg est une différentielle totale, on doit avoir $\delta g = dg$, dg étant la différentielle totale d'une fonction g et ayant la structure donnée par l'Éq. (6.43) :

$$dg = \frac{\partial g}{\partial x} dx + \frac{\partial g}{\partial y} dy. \quad (6.45)$$

La comparaison des Éqs. (6.44) et (6.45) nous permet de déduire les deux égalités :

$$\frac{\partial g}{\partial x} = a(x, y), \quad \frac{\partial g}{\partial y} = b(x, y). \quad (6.46)$$

En dérivant la première égalité par rapport à y et la seconde par rapport à x , on obtient :

$$\frac{\partial^2 g}{\partial y \partial x} = \frac{\partial a}{\partial y}, \quad \frac{\partial^2 g}{\partial x \partial y} = \frac{\partial b}{\partial x}. \quad (6.47)$$

Les dérivations par rapport à x et à y étant commutatives, on a $\frac{\partial^2 g}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 g}{\partial x \partial y}$, d'où on déduit :

$$\frac{\partial a}{\partial y} = \frac{\partial b}{\partial x} \quad (6.48)$$

C'est la condition nécessaire et suffisante pour que la fonction g existe. C'est une condition non-triviale qui n'est pas satisfaite en général si les fonctions a et b sont arbitraires. En effet, la fonction g doit satisfaire aux deux équations différentielles indépendantes (6.46); en général, une même fonction ne peut pas satisfaire à plusieurs équations différentielles indépendantes, sauf si des *conditions de compatibilité* existent entre ces équations, se traduisant par des relations entre certains des coefficients ou fonctions y apparaissant. Les conditions du type de l'Éq. (6.48) représentent ainsi les conditions de compatibilité, appelées aussi *conditions d'intégrabilité* des Éqs. (6.46). A titre d'exemples, on peut vérifier que la quantité infinitésimale $\delta g = x^2 dx - xy dy$ n'est pas une différentielle totale, tandis que $\delta g = y^2 dx + 2xy dy$ est une différentielle totale, à partir de laquelle on peut aussi déterminer la fonction $g(x, y)$ correspondante.

Appliquons maintenant la condition précédente au travail infinitésimal reçu par le système. Si on considère le travail infinitésimal reçu comme une fonction du volume et de la pression, on aurait en général, par analogie avec l'Éq. (6.44) :

$$\delta W = a(V, P)dV + b(V, P)dP, \quad (6.49)$$

avec les identifications suivantes à partir de l'expression (6.4) de δW :

$$a = -P, \quad b = 0. \quad (6.50)$$

L'application de la condition (6.48) donne :

$$\frac{\partial a}{\partial P} = -1, \quad \frac{\partial b}{\partial V} = 0. \quad (6.51)$$

Manifestement, la condition (6.48) n'est pas satisfaite, d'où on déduit que δW n'est pas une différentielle totale et qu'il n'existe pas une fonction d'état W .

En nous reportant à la loi de conservation de l'énergie, $dU = \delta Q + \delta W$ [Éq. (4.11)], on déduit aussi que δQ non plus n'est pas une différentielle totale, sinon la combinaison $dU - \delta Q = \delta W$ serait une différentielle totale, en contradiction avec le résultat précédent. Par conséquent, il n'existe pas de fonction d'état Q .

Parmi les autres fonctions d'état que nous avons rencontrées, on peut citer l'entropie, S , et l'énergie libre, F , dont les expressions générales ont été calculées à partir de la fonction de partition [Éqs. (3.71), (3.73), (4.67), (4.68)].

Notons finalement la propriété suivante des fonctions d'état : si on considère la transformation d'un système entre un état initial et un état final, la variation d'une fonction

d'état au cours de cette transformation peut aussi être calculée en utilisant un autre chemin qui conviendrait mieux pour les calculs, puisque le résultat ne devrait pas dépendre du chemin suivi. Par exemple, si un système subit une transformation irréversible, la variation de son entropie pourrait aussi être calculée en imaginant une transformation quasi-statique ou réversible qui ramènerait le système au même état final. Le fait que la transformation alternative soit réversible ne contredit pas l'existence d'une variation de l'entropie, puisque le système ne serait pas isolé dans ce cas ; il pourrait par exemple échanger de la chaleur avec le milieu extérieur.

6.7 Coefficients calorimétriques

Lorsque le système étudié est un gaz parfait, on connaît explicitement l'équation d'état et généralement l'énergie interne (dont l'expression dépend de la présence de forces extérieures) et la plupart des grandeurs physiques peuvent être calculées à partir des variables d'état ou de leurs variations. Mais, en général, les gaz parfaits représentent une idéalisation des gaz réels, dont l'équation d'état et l'énergie interne ne coïncident pas exactement avec celles des gaz parfaits. De même, dans le cas des liquides et des solides, l'équation d'état et l'énergie interne sont souvent mal connues. Dans ces conditions, il devient utile d'introduire des coefficients ou des paramètres pour décrire d'une façon générale les propriétés de certaines grandeurs physiques et déterminer leurs valeurs ou propriétés pour chaque substance à partir des données expérimentales. Cette procédure est notamment utilisée pour décrire la quantité de chaleur reçue par un système. Les coefficients introduits pour cette description sont appelés *coefficients calorimétriques*.

Pour introduire ces coefficients, nous allons considérer la variation de l'énergie interne d'un système. Nous supposons que celui-ci vérifie une certaine équation d'état (qui peut ne pas être connue explicitement) permettant de considérer deux des trois variables d'état (P, V, T) comme indépendantes. Considérons comme variables indépendantes T et V . La variation infinitésimale de l'énergie interne est donnée par sa différentielle totale, qui s'exprime par une formule analogue à l'Éq. (6.43) (nous supposons que le nombre total N des molécules ne change pas au cours de la transformation considérée) :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad (6.52)$$

où les indices V ou T signifient que lors du calcul de la dérivée partielle correspondante V ou T sont considérées comme des constantes. Nous supposons que la transformation considérée est quasi-statique ou réversible. Dans ce cas, la variation de l'énergie interne s'exprime en fonction de la chaleur et du travail reçus selon l'Éq. (4.15) :

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV. \quad (6.53)$$

En remplaçant dU par son expression générale (6.52), on obtient l'expression correspondante de δQ :

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV. \quad (6.54)$$

En posant

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (6.55)$$

$$\ell = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P, \quad (6.56)$$

δQ s'écrit :

$$\delta Q = C_V dT + \ell dV. \quad (6.57)$$

Les coefficients C_V et ℓ mesurent le taux de variation de la chaleur reçue lorsque la température et le volume du système varient respectivement de dT et de dV . Ils ne sont pas en général des constantes. Le coefficient C_V a en outre une définition liée directement à l'énergie interne. D'après la relation (6.55), C_V représente le taux de variation de l'énergie interne en fonction de la température à volume constant. Il est appelé *capacité calorifique ou thermique à volume constant*.

On pourrait aussi décrire la variation de la quantité de chaleur reçue en fonction des variations de température et de pression, en considérant celle-ci comme les deux variables indépendantes. Pour cela, on introduit deux autres coefficients, notés C_P et h :

$$\delta Q = C_P dT + h dP. \quad (6.58)$$

Finalement, en considérant la pression et le volume comme les deux variables indépendantes et en introduisant deux nouveaux coefficients, notés λ et μ , on obtient une troisième expression de δQ :

$$\delta Q = \lambda dP + \mu dV. \quad (6.59)$$

Les six coefficients calorimétriques C_V , ℓ , C_P , h , λ et μ ne sont pas tous indépendants. Seuls deux d'entre eux peuvent être considérés comme indépendants, les quatre autres pouvant être calculés, en principe, avec l'équation d'état en fonction des deux. Pour trouver ces relations, supposons que l'équation d'état nous permette d'exprimer la température en fonction du volume et de la pression :

$$T = T(V, P). \quad (6.60)$$

La variation de la température peut ainsi être calculée en fonction des variations de volume et de pression à partir de la formule (6.43) :

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP. \quad (6.61)$$

En remplaçant cette expression de dT dans les Éqs. (6.57) et (6.58) et en égalisant les trois expressions de δQ , on trouve :

$$C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left[C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P + \ell \right] dV = \lambda dP + \mu dV, \quad (6.62)$$

$$\left[C_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V + h \right] dP + C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV = \lambda dP + \mu dV. \quad (6.63)$$

En égalisant les coefficients des variations indépendantes, on trouve :

$$\begin{aligned} \lambda &= C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V, & \mu &= C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P, \\ \ell &= (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P, & h &= -(C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V. \end{aligned} \quad (6.64)$$

Ces relations montrent que les quatre coefficients λ , μ , ℓ et h sont calculables ou mesurables à partir des deux coefficients restants C_V et C_P . Le choix des deux coefficients indépendants reste cependant arbitraire; on aurait pu aussi exprimer par les relations précédentes C_V et C_P en fonction de deux autres et les éliminer dans les relations restantes. Cependant, les coefficients calorimétriques les plus utilisés sont C_V et C_P à cause de leur signification physique simple. Nous avons déjà vu la signification de C_V , qui découle de sa relation avec l'énergie interne [Éq. (6.55)]. La relation de C_P avec l'énergie interne est moins transparente; pour mettre en évidence sa signification, on doit avoir recours à une nouvelle fonction d'état, appelée *enthalpie*.

La fonction d'état enthalpie, notée H , est définie à partir de l'énergie interne par la relation suivante :

$$H = U + PV. \quad (6.65)$$

Le rôle du terme additif PV à U est d'interchanger dans H les rôles de V et de P . En effet, en calculant la différentielle des deux membres de l'Éq. (6.65) et en remplaçant dU par son expression (6.53), on trouve :

$$dH = dU + d(PV) = \delta Q - PdV + PdV + VdP = \delta Q + VdP. \quad (6.66)$$

En comparant cette équation à l'Éq. (6.53), on constate bien un échange des rôles de V et de P : le terme $-PdV$ de dU a été remplacé par le terme $+VdP$ dans dH . Ce résultat nous suggère de considérer l'enthalpie comme une fonction des deux variables indépendantes T et P . Dans ce cas, la forme générale de sa différentielle totale sera, d'après l'Éq. (6.43) :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP. \quad (6.67)$$

En remplaçant dH par cette expression dans l'Éq. (6.66), on obtient :

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] dP. \quad (6.68)$$

En comparant cette expression de δQ à celle de l'Éq. (6.58), on déduit les relations

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P, \quad (6.69)$$

$$h = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V. \quad (6.70)$$

Le coefficient calorimétrique C_P représente ainsi le taux de variation de l'enthalpie en fonction de la température à pression constante. La relation (6.69) est la symétrique de la relation (6.55) dans l'échange de U et de H d'une part et de V et de P d'autre part. Le coefficient C_P est appelé *capacité calorifique ou thermique à pression constante*.

La fonction enthalpie joue un rôle important chaque fois qu'on a des transformations à pression constante, appelées aussi *transformations isobares*, car dans ce cas les diverses relations exprimées en fonction de l'enthalpie prennent des formes plus simples que lorsqu'elles sont exprimées en fonction de l'énergie interne.

A partir des coefficients calorimétriques C_V et C_P , on définit aussi les *capacités calorifiques ou thermiques molaires*, en les divisant par le nombre de moles de la substance considérée :

$$C_{Vm} = \frac{C_V}{n_m}, \quad C_{Pm} = \frac{C_P}{n_m}. \quad (6.71)$$

Les *capacités calorifiques massiques* ou *chaleurs massiques* sont définies à partir de C_V et de C_P en les divisant par la masse de la substance considérée :

$$c_V = \frac{C_V}{M} = \frac{C_{Vm}}{M_{mol}}, \quad c_P = \frac{C_P}{M} = \frac{C_{Pm}}{M_{mol}}. \quad (6.72)$$

Les coefficients calorimétriques se calculent explicitement dans le cas des gaz parfaits isolés. L'énergie interne d'un gaz parfait avec f degrés de liberté est donnée par l'Éq. (6.18). L'expression de la fonction enthalpie est :

$$H = \frac{f}{2}n_mRT + PV = \frac{f}{2}n_mRT + n_mRT = \frac{(f+2)}{2}n_mRT. \quad (6.73)$$

On a alors :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{f}{2}n_mR, \quad C_{Vm} = \frac{f}{2}R, \quad (6.74)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{(f+2)}{2}n_mR, \quad C_{Pm} = \frac{(f+2)}{2}R. \quad (6.75)$$

On en déduit la relation

$$C_{Pm} - C_{Vm} = R, \quad (6.76)$$

appelée *relation de Mayer*. Elle montre que la différence $C_{Pm} - C_{Vm}$ ne dépend pas du nombre des degrés de liberté du gaz.

Le rapport C_P/C_V est :

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{(f+2)}{f}. \quad (6.77)$$

Or, cette même fonction du nombre des degrés de liberté est aussi apparue dans la définition du coefficient γ de la loi de Laplace, relative aux transformations adiabatiques [Éq. (6.24)]. On en déduit ainsi la relation

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}. \quad (6.78)$$

La loi de Laplace pourrait d'ailleurs être obtenue en utilisant l'expression (6.59) de δQ , en y remplaçant les coefficients λ et μ en fonction des coefficients C_P et C_V [Éqs. (6.64)], en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits, puis en imposant la condition d'adiabaticité $\delta Q = 0$.

Les résultats obtenus pour les coefficients C_{Vm} et C_{Pm} et pour le rapport γ dans le cas des gaz parfaits peuvent être comparés aux données expérimentales. On constate, dans les conditions normales de température et de pression, un très bon accord, avec des déviations

ne dépassant pas un centième, dans le cas des gaz monoatomiques ($f = 3$, tels que hélium, argon) et biatomiques ($f = 5$, tels que hydrogène, oxygène, azote). Dans le cas des gaz triatomoques ($f = 6$, tel que dioxyde de carbone) les déviations sont plus importantes, étant de l'ordre de 10% et tendant à favoriser des valeurs fractionnaires de f , comprises entre 6 et 7; elles soulignent le fait qu'il est plus difficile de tenir compte correctement de tous les degrés de liberté des molécules à structure complexe.

Chapitre 7

Identité thermodynamique

7.1 Introduction

Au cours de notre étude des systèmes thermodynamiques, nous avons pu établir une relation fondamentale entre plusieurs grandeurs physiques, appelée *identité thermodynamique* [Ch. 4, Éq. (4.21)], qui s'écrit :

$$dU = TdS - PdV. \quad (7.1)$$

Elle fut établie de la façon suivante. Premièrement, les relations de définition reliant l'énergie interne et l'entropie à la fonction de partition, et à travers elle à la température, nous ont permis d'obtenir l'équation [Ch. 3, Éq. (3.63)] :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V. \quad (7.2)$$

Deuxièmement, la relation de définition de la pression au travail reçu, et à travers celui-ci à la variation de l'énergie interne à entropie constante, nous a permis d'obtenir l'équation [Ch. 4, Éq. (4.18)] :

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (7.3)$$

L'Éq. (7.1) n'est autre que la combinaison de ces deux résultats sous forme différentielle à l'aide de l'équation générale (6.43).

L'intérêt de l'Éq. (7.1) est triple. En premier lieu, elle est générale (à condition que le nombre total des molécules du système reste constant) et valable en toutes circonstances. Elle permet ainsi l'étude de l'évolution des systèmes pour tout type de transformation.

En deuxième lieu, elle ne fait plus appel à la fonction de partition et donne une relation directe entre les variations de grandeurs physiques. En troisième lieu, elle est valable pour tout type de gaz, c'est-à-dire aussi pour des gaz qui ne sont pas des gaz parfaits.

Nous étudierons dans ce chapitre quelques unes des applications de l'identité thermodynamique.

Signalons enfin un aspect mathématique de l'identité thermodynamique. L'Éq. (7.1) nous suggère de considérer l'énergie interne comme une fonction de l'entropie et du volume, auxquels il faut adjoindre aussi le nombre total N des molécules qu'on a considéré comme constant :

$$U = U(N, S, V). \quad (7.4)$$

Il s'ensuit, d'après les Éqs. (7.2)-(7.3), que la température et la pression aussi peuvent être considérées comme des fonctions du nombre des molécules, de l'entropie et du volume :

$$T = T(N, S, V), \quad (7.5)$$

$$P = P(N, S, V). \quad (7.6)$$

En éliminant S entre ces deux équations, on trouve une relation entre la pression, la température, le nombre des molécules et le volume, qui n'est autre que *l'équation d'état* du gaz considéré :

$$P = P(N, V, T), \quad (7.7)$$

qui peut aussi s'écrire sous la forme plus générale $f(N, V, P, T) = 0$.

7.2 Conditions de l'équilibre entre systèmes

Nous avons admis dans les chapitres 1 et 2, d'après les analyses fondées sur les phénomènes du rayonnement et des transferts d'énergie et sur les processus irréversibles, que dans un système isolé à l'équilibre l'énergie devrait être répartie uniformément entre les diverses parties du système, ce qui signifie aussi une distribution uniforme de la température. Une distribution non-uniforme de température dans un système isolé est synonyme d'état hors d'équilibre ; dans ce cas, des transferts d'énergie sont encore possibles d'une région à l'autre, ce qui se manifesterait au niveau macroscopique par l'existence de courants d'énergie, qui ne disparaîtraient que lorsque l'état d'équilibre avec une température uniforme est atteint. De même, dans un système isolé (en l'absence de forces

extérieures), la pression devrait aussi être uniformément répartie à l'équilibre, sinon, les différences de pression créeraient des forces, dont l'existence est synonyme de déséquilibre. Celui-ci ne disparaît que lorsque la pression s'uniformise.

Ces résultats peuvent aussi être obtenus d'une façon explicite à partir de l'identité thermodynamique. Pour cela nous allons considérer le cas le plus simple d'un système composé de deux sous-systèmes constitués de gaz occupant les deux compartiments de volumes respectifs V_1 et V_2 d'un récipient, de volume total $V = V_1 + V_2$ fixe, séparés par une cloison mobile, avec des températures et des pressions respectives T_1, T_2, P_1, P_2 (Fig. 7.1). Nous nous proposons de déterminer l'état d'équilibre du système.

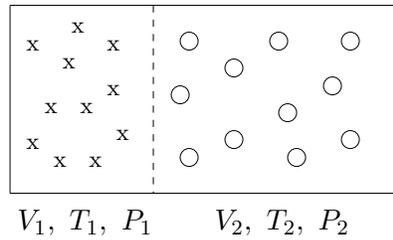


FIG. 7.1 – Deux gaz séparés par une cloison.

Nous supposons que les interactions mutuelles directes entre les deux gaz sont négligeables (ce qui implique l'absence d'énergie potentielle d'interaction entre eux). Soient U_1 et U_2 les énergies internes des deux gaz. L'énergie interne du système total est alors la somme des énergies internes individuelles :

$$U = U_1 + U_2. \quad (7.8)$$

Il en est de même de l'entropie S du système total, qui est égale à la somme des entropies individuelles S_1 et S_2 :

$$S = S_1 + S_2. \quad (7.9)$$

Le système total étant isolé, son énergie interne est conservée au cours du temps, ce qui implique

$$dU = dU_1 + dU_2 = 0. \quad (7.10)$$

Concernant la variation de l'entropie totale, on déduit de l'Éq. (7.9)

$$dS = dS_1 + dS_2. \quad (7.11)$$

Les deux sous-systèmes étant séparés, on peut appliquer à chacun d'eux l'identité thermodynamique (7.1). Pour cela, on écrit cette dernière sous la forme :

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV, \quad (7.12)$$

puis on l'applique séparément aux sous-systèmes 1 et 2 :

$$\begin{aligned} dS_1 &= \frac{1}{T_1}dU_1 + \frac{P_1}{T_1}dV_1, \\ dS_2 &= \frac{1}{T_2}dU_2 + \frac{P_2}{T_2}dV_2. \end{aligned} \quad (7.13)$$

En remplaçant dS_1 et dS_2 par ces expressions dans l'Éq. (7.11), on en déduit l'expression générale de la variation de l'entropie du système total :

$$dS = \frac{1}{T_1}dU_1 + \frac{P_1}{T_1}dV_1 + \frac{1}{T_2}dU_2 + \frac{P_2}{T_2}dV_2. \quad (7.14)$$

Il est à noter qu'on ne pouvait directement appliquer l'Éq. (7.12) au système total, car celui-ci n'est pas caractérisé dans l'état initial par une température unique T , ni par une pression unique P .

Puisque l'entropie est une fonction d'état, on peut étudier sa variation entre l'état initial et l'état d'équilibre final en choisissant le chemin le plus approprié, le résultat ne dépendant pas du chemin suivi (cf. Ch. 6, fin Sect. 6.6). Pour cela, nous supposons que, dans une première étape, la cloison reste fixe, mais permet les échanges de chaleur entre les deux gaz. Dans ce cas, V_1 et V_2 sont fixes et on en déduit que $dV_1 = dV_2 = 0$. En tenant compte aussi de l'Éq. (7.10), l'Éq. (7.14) devient :

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1. \quad (7.15)$$

D'après le deuxième principe de la thermodynamique, le système, laissé isolé, va subir des transformations irréversibles jusqu'à ce qu'il trouve un état d'équilibre. Pendant ce temps son entropie augmente ; donc $dS > 0$ en général et l'Éq. (7.15) implique :

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 > 0. \quad (7.16)$$

Si $T_1 > T_2$ (le système 1 est plus chaud que le système 2), on en déduit que $dU_1 < 0$ et donc $dU_2 > 0$. L'énergie interne du système 1 diminue, tandis que celle du système 2 augmente ; il y a transfert d'énergie du système 1 vers le système 2. Si, en revanche, $T_1 < T_2$, le

transfert d'énergie se fera du système 2 vers le système 1. Donc, en général il y a transfert d'énergie du système chaud vers le système froid. Ce résultat confirme la conclusion qu'on avait obtenue à partir de l'étude du phénomène de rayonnement des particules subissant des accélérations et des transferts d'énergie qui en résultent (Ch. 1). Or, le transfert d'énergie thermique du système chaud vers le système froid, fait graduellement diminuer la température du système chaud et augmenter celle du système froid. Les deux températures se rapprochent ainsi au cours du temps.

L'état d'équilibre du système sera atteint, lorsque l'entropie atteint sa valeur maximale. Dans ce cas toutes les dérivées partielles de l'entropie par rapport aux diverses variables du système doivent être nulles (cf. Éqs. (3.5)-(3.7)). Avec les conditions actuelles du problème (volumes fixes), seule la variable U_1 est restée comme variable indépendante. On déduit de l'Éq. (7.15) que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U_1}\right)_{V_1, V_2} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = 0, \quad (7.17)$$

ce qui signifie que

$$T_1 = T_2. \quad (7.18)$$

L'état d'équilibre est atteint lorsque les deux températures deviennent égales ; autrement dit, la température du système total s'uniformise et devient la même partout. C'est la condition *d'équilibre thermique* des systèmes. Ce résultat est conforme au sens d'évolution des températures de chacun des sous-systèmes qu'on avait mis en évidence plus haut.

Supposons maintenant qu'après cette première phase de contact thermique entre les deux systèmes l'équilibre thermique soit atteint. On a désormais $T_1 = T_2 = T = \text{const.}$, ce qui implique que $dT_1 = dT_2 = 0$. On libère maintenant la cloison de sa contrainte d'immobilité et on cherche sa nouvelle position d'équilibre. Dans ce cas, $dV_1 \neq 0$ et $dV_2 \neq 0$, le volume total V du récipient restant fixe. Nous avons ainsi les conditions

$$V = V_1 + V_2, \quad dV = dV_1 + dV_2 = 0. \quad (7.19)$$

L'Éq. (7.14) devient :

$$dS = \frac{1}{T}(dU_1 + dU_2) + \frac{1}{T}(P_1 - P_2)dV_1 = \frac{1}{T}(P_1 - P_2)dV_1. \quad (7.20)$$

(On a utilisé l'Éq. (7.10).) Le système va de nouveau subir des transformations irréversibles avec une augmentation de l'entropie, ce qui implique :

$$(P_1 - P_2)dV_1 > 0. \quad (7.21)$$

Supposons que $P_1 > P_2$. Dans ce cas on a $dV_1 > 0$. Ceci signifie que le gaz avec une plus grande pression pousse la cloison et son volume augmente, tandis que le volume du gaz avec une pression plus faible diminue. Ceci est conforme aux lois de la mécanique. Mais, une augmentation du volume du gaz avec pression élevée tend à diminuer graduellement celle-ci, tandis qu'une compression du gaz avec pression faible tend à augmenter celle-ci. Avec le déplacement de la cloison, les deux pressions commencent donc à se rapprocher.

L'état d'équilibre du système sera atteint lorsque l'entropie atteint sa valeur maximale. Dans ce cas, la dérivée partielle de l'entropie par rapport au volume V_1 , seule variable indépendante restante, sera nulle :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V_1}\right)_{U_1, U_2} = \frac{1}{T}(P_1 - P_2) = 0, \quad (7.22)$$

ce qui signifie que

$$P_1 = P_2. \quad (7.23)$$

A l'équilibre, les deux pressions deviennent égales. La pression du système s'est ainsi uniformisée dans tout le volume.

L'analyse précédente peut aussi être appliquée à des systèmes plus complexes, possédant plusieurs sous-systèmes, non nécessairement séparés par des cloisons. Le résultat final reste le même : l'état d'équilibre n'est atteint que lorsque la température et la pression s'uniformisent partout. Ces résultats peuvent cependant changer lorsque le système n'est plus isolé et subit l'influence de forces extérieures. Par exemple, nous avons vu dans le chapitre 5, Sect. 5.6, que la force de la pesanteur fait varier la pression suivant l'altitude. Des courants verticaux de molécules d'air font aussi varier la température atmosphérique suivant l'altitude (diminution de 6 K par km d'élévation).

7.3 Mélange de gaz parfaits

Nous étudions dans cette section le problème du mélange de deux gaz parfaits. Il fut déjà considéré dans le chapitre 4, Sect. 4.3, en utilisant les expressions explicites de l'énergie interne et de l'entropie. Ici, nous utiliserons plutôt l'identité thermodynamique pour calculer la variation de l'entropie au cours de la transformation.

Nous reprenons l'expérience de la section 4.3; deux gaz parfaits sont enfermés dans les deux compartiments d'un récipient, de volumes respectifs V_1 et V_2 . Les deux gaz

contiennent respectivement n_{m1} et n_{m2} moles de molécules ayant f_1 et f_2 degrés de liberté ; les températures et les pressions respectives sont T_1 et T_2 , P_1 et P_2 . La cloison qui sépare les deux gaz est enlevée sans introduire de perturbations notables à l'état du système. Les deux gaz commencent à se mélanger. Il s'agit de déterminer les propriétés de l'état final d'équilibre du système. (Voir Fig. 7.2.)

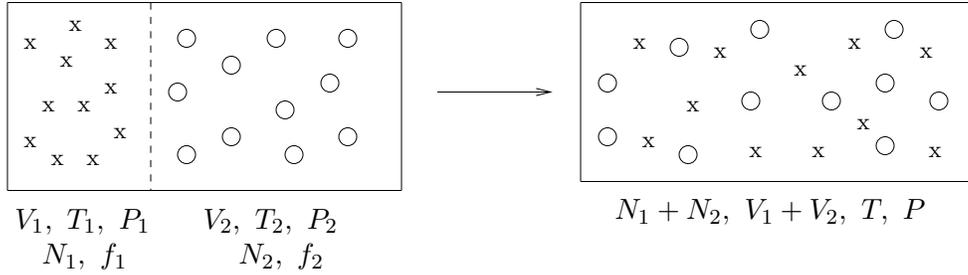


FIG. 7.2 – Mélange de deux gaz parfaits.

Dans l'état initial i , l'énergie interne du système est donnée par la somme des énergies internes des deux gaz :

$$\begin{aligned}
 U_{1i} &= \frac{f_1}{2} n_{m1} R T_1, & U_{2i} &= \frac{f_2}{2} n_{m2} R T_2, \\
 U_i &= U_{1i} + U_{2i} = \frac{f_1}{2} n_{m1} R T_1 + \frac{f_2}{2} n_{m2} R T_2.
 \end{aligned} \tag{7.24}$$

Dans l'état final f , nous avons un mélange de deux gaz parfaits ; ceux-ci continuent à contribuer additivement à l'énergie interne, dans la mesure où l'interaction mutuelle directe est négligée dans l'approximation des gaz parfaits (absence d'énergie potentielle d'interaction mutuelle). Soit T la température de l'état final d'équilibre du mélange. Nous avons :

$$\begin{aligned}
 U_{1f} &= \frac{f_1}{2} n_{m1} R T, & U_{2f} &= \frac{f_2}{2} n_{m2} R T, \\
 U_f &= U_{1f} + U_{2f} = \frac{f_1}{2} n_{m1} R T + \frac{f_2}{2} n_{m2} R T.
 \end{aligned} \tag{7.25}$$

La loi de conservation de l'énergie implique l'égalité :

$$U_f = U_i, \tag{7.26}$$

d'où on obtient :

$$T = \frac{f_1 n_{m1} T_1 + f_2 n_{m2} T_2}{f_1 n_{m1} + f_2 n_{m2}}. \tag{7.27}$$

On déduit facilement de ce résultat que si $T_1 > T_2$, on a $T_1 > T > T_2$, autrement dit, la température finale d'équilibre est comprise entre les températures initiales des deux gaz. Ce résultat est conforme aux conclusions obtenues dans la section précédente sur l'état d'équilibre entre systèmes; le gaz chaud cède de l'énergie thermique au gaz froid et sa température baisse, tandis que le gaz froid absorbe cette même énergie thermique et sa température augmente, jusqu'à ce que les deux températures s'égalisent.

La pression finale d'équilibre du mélange se calcule à partir de l'équation d'état des gaz parfaits. Le mélange final est aussi un gaz parfait, composé de $(n_{m1} + n_{m2})$ moles (la nature du gaz n'intervenant pas dans l'équation d'état) et occupant à la température T le volume $V = V_1 + V_2$:

$$P(V_1 + V_2) = (n_{m1} + n_{m2})RT, \quad (7.28)$$

d'où on obtient :

$$P = \frac{(n_{m1} + n_{m2})RT}{(V_1 + V_2)}. \quad (7.29)$$

Dans le cas d'un mélange de gaz parfaits, on introduit aussi la notion de *pression partielle* d'un gaz faisant partie du mélange : c'est la pression que le gaz aurait s'il occupait seul tout le volume à la même température du mélange. Pour déterminer la pression partielle d'un gaz, il suffit d'écrire son équation d'état avec cette pression. Ainsi, si on désigne par P_{1f} et P_{2f} les pressions partielles des deux gaz du mélange précédent, on peut écrire les deux équations d'état :

$$P_{1f}(V_1 + V_2) = n_{m1}RT, \quad P_{2f}(V_1 + V_2) = n_{m2}RT, \quad (7.30)$$

à partir desquelles et en combinaison avec l'équation d'état du mélange (7.28) on obtient :

$$P_{1f} = \left(\frac{n_{m1}}{n_{m1} + n_{m2}} \right) P, \quad P_{2f} = \left(\frac{n_{m2}}{n_{m1} + n_{m2}} \right) P. \quad (7.31)$$

On vérifie que :

$$P_{1f} + P_{2f} = P. \quad (7.32)$$

Pour calculer la variation de l'entropie du système, on peut utiliser l'expression explicite de l'entropie des gaz parfaits [Éq. (4.67) et évaluer la différence entre l'état initial et l'état final. Ce calcul fut effectué dans le chapitre 4, Sect. 4.3. Nous allons utiliser ici une deuxième méthode, fondée sur l'utilisation de l'identité thermodynamique, qui a l'avantage de ne pas nécessiter la connaissance de l'expression explicite de l'entropie. Notons cependant le point suivant concernant la première méthode. Les diverses expressions

obtenues dans la section 4.3, concernent les gaz monoatomiques. Nous avons vu dans le chapitre 5, Sects. 5.5 et 5.6, que pour les molécules polyatomiques des contributions supplémentaires, dues aux degrés de liberté additionnels, apparaissent dans la fonction de partition et les autres grandeurs physiques. Celles-ci se manifestent essentiellement par la modification de la puissance de la température dans les diverses formules : mises à part l'apparition de certaines constantes inessentiels pour les variations des grandeurs physiques (moment d'inertie, constante de rappel, etc.) la fonction $T^{3/2}$ est maintenant remplacée par la fonction $T^{f/2}$, où f est le nombre de degrés de liberté du gaz parfait [Éqs. (4.65)-(4.68)]. Le nombre des degrés de liberté, une fois retenu dans l'expression de l'énergie interne, se retrouve aussi d'une façon naturelle dans l'expression de la variation de l'entropie obtenue à partir de l'identité thermodynamique.

Nous allons déterminer d'abord l'expression de la variation de l'entropie d'un gaz parfait en fonction des variations de volume et de température. Pour cela, on considère l'identité thermodynamique sous sa forme (7.12). On utilise pour dU l'expression $\frac{f}{2}n_m R dT$ [Éq. (6.19)] et pour P l'équation d'état $P = n_m RT/V$ [Éq. (6.20)]; on obtient :

$$dS = n_m R \left(\frac{dV}{V} + \frac{f}{2} \frac{dT}{T} \right). \quad (7.33)$$

La variation de l'entropie entre un état initial i , caractérisé par un volume V_i , une température T_i et une pression P_i , et un état final f , caractérisé par un volume V_f , une température T_f et une pression P_f , est obtenue en intégrant l'équation précédente entre ces deux états :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{S_i}^{S_f} dS = S_f - S_i = n_m R \left(\int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} + \frac{f}{2} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} \right) \\ &= n_m R \left[\ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) + \frac{f}{2} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) \right]. \end{aligned} \quad (7.34)$$

On peut aussi remplacer le nombre de degrés de liberté f en fonction du coefficient γ des transformations adiabatiques, $\gamma = (f + 2)/f$ [Éqs. (6.24) et (6.78)], en obtenant :

$$\Delta S = S_f - S_i = n_m R \left[\ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) + \frac{1}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) \right]. \quad (7.35)$$

On note d'après l'Éq. (7.34) que lorsque $V_f \geq V_i$ et $T_f \geq T_i$, alors $\Delta S \geq 0$. Des augmentations simultanées de volume et de température font augmenter l'entropie. (Cf. la discussion de la Sect. 6.3 sur les effets de l'irréversibilité.)

On peut aussi exprimer la variation de l'entropie en fonction de la pression et de la température des états initial et final. Pour cela, il suffit d'éliminer le volume à partir de l'équation d'état. On trouve :

$$\Delta S = n_m R \left[-\ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right) + \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) \right]. \quad (7.36)$$

On peut maintenant appliquer la formule (7.34) au problème du mélange de deux gaz parfaits, que nous supposons distincts. Chaque gaz parfait évoluant indépendamment de l'autre (mis à part les échanges thermiques), la variation de l'entropie du système total est donnée par la somme des variations de l'entropie de chaque gaz. Cette affirmation, qui découle naturellement de la signification physique de l'entropie (proportionnelle au logarithme du nombre des microétats), de sa propriété d'additivité et de la nature parfaite des gaz, est connue sous le nom du *théorème de Gibbs*. En revenant aux conditions des états initial et final de l'expérience du mélange, on obtient :

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= n_{m1} R \left[\ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + \frac{f_1}{2} \ln \left(\frac{T}{T_1} \right) \right], \\ \Delta S_2 &= n_{m2} R \left[\ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) + \frac{f_2}{2} \ln \left(\frac{T}{T_2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (7.37)$$

En fonction de la pression et de la température, ces variations s'écrivent :

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= n_{m1} R \left[-\ln \left(\frac{P_{1f}}{P_1} \right) + \frac{\gamma_1}{\gamma_1 - 1} \ln \left(\frac{T}{T_1} \right) \right], \\ \Delta S_2 &= n_{m2} R \left[-\ln \left(\frac{P_{2f}}{P_2} \right) + \frac{\gamma_2}{\gamma_2 - 1} \ln \left(\frac{T}{T_2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (7.38)$$

Il est à noter que ce sont les pressions partielles (7.31) qui apparaissent dans les contributions de l'état final.

La variation de l'entropie du système est donnée par la somme des variations individuelles (7.37) :

$$\begin{aligned} \Delta S &= n_{m1} R \left[\ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + \frac{f_1}{2} \ln \left(\frac{T}{T_1} \right) \right] \\ &\quad + n_{m2} R \left[\ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) + \frac{f_2}{2} \ln \left(\frac{T}{T_2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (7.39)$$

On peut distinguer dans cette variation deux types de contributions : l'une provenant de la variation des volumes, les températures restant fixes, l'autre provenant de la variation des températures, les volumes restant fixes. On désignera ces deux contributions respectivement par $(\Delta S)_T$ et $(\Delta S)_V$:

$$\Delta S = (\Delta S)_T + (\Delta S)_V. \quad (7.40)$$

On note que le volume final du mélange, $(V_1 + V_2)$, étant supérieur au volume initial de chacun des gaz, V_1 ou V_2 , la variation correspondante de l'entropie, $(\Delta S)_T$, est positive :

$$(\Delta S)_T > 0. \quad (7.41)$$

Le signe de $(\Delta S)_V$ n'est cependant pas évident, dans la mesure où l'un des gaz subit une augmentation de température et l'autre une diminution [Éq. (7.27)]. Nous étudierons plus en détail ce signe. $(\Delta S)_V$ peut aussi être écrite sous la forme

$$(\Delta S)_V = \frac{R}{2} \ln \left[\left(\frac{T}{T_1} \right)^{n_{m1}f_1} \left(\frac{T}{T_2} \right)^{n_{m2}f_2} \right]. \quad (7.42)$$

En posant

$$a = n_{m1}f_1, \quad b = n_{m2}f_2, \quad x = \frac{T_1}{T_2} \quad (7.43)$$

et en tenant compte de l'expression de T , Éq. (7.27), l'Éq. (7.42) devient :

$$(\Delta S)_V = \frac{R}{2} \ln y, \quad y = \left(\frac{a + b/x}{a + b} \right)^a \left(\frac{ax + b}{a + b} \right)^b. \quad (7.44)$$

Il suffit donc d'étudier le signe de la fonction $z = \ln y$ en fonction de x . La dérivée de z par rapport à x est :

$$\frac{\partial z}{\partial x} = \frac{ab}{ax + b} \left(1 - \frac{1}{x} \right). \quad (7.45)$$

Elle est négative pour $x < 1$ et positive pour $x > 1$ et s'annule pour $x = 1$, qui représente ainsi un minimum pour la fonction z , qui s'annule en ce point. Celle-ci tend vers $+\infty$ lorsque x tend vers 0 ou vers $+\infty$. L'allure de la fonction z est représentée sur la figure 7.3. On constate que z est toujours positive, sauf au point $x = 1$ où elle s'annule et qui correspond à $T_1 = T_2$, c'est-à-dire à un équilibre thermique initial.

On a ainsi

$$(\Delta S)_V \geq 0, \quad (7.46)$$

quelles que soient les températures initiales. Cette inégalité, associée à celle de l'Éq. (7.41), donne, d'après l'Éq. (7.40) :

$$\Delta S = S_f - S_i > 0. \quad (7.47)$$

L'entropie du système total augmente, conformément à la nature irréversible du processus de mélange des deux gaz.

Lorsque les deux gaz sont identiques, l'analyse précédente ne s'applique plus de la même façon, du fait que dans l'état final le mélange ne représente plus deux gaz différents

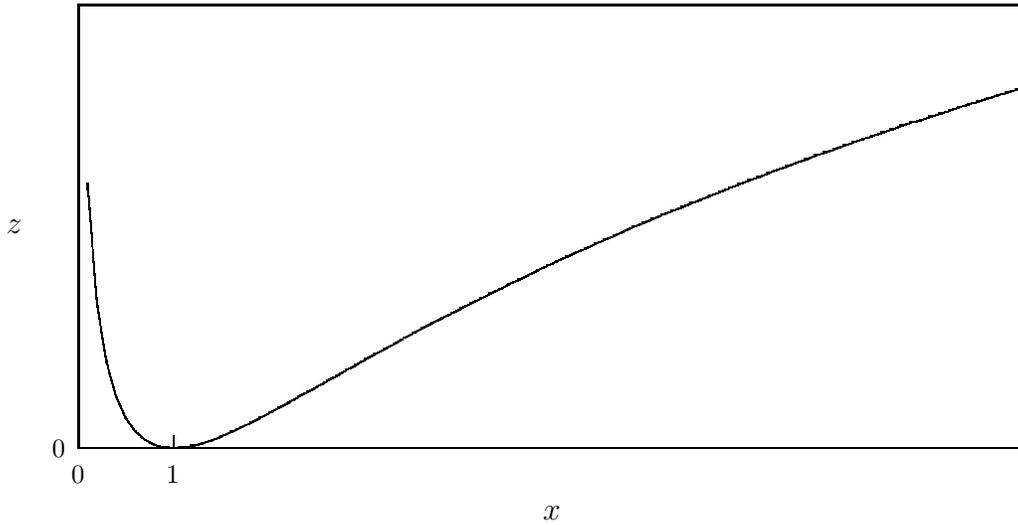


FIG. 7.3 – Allure de la fonction $z = 2(\Delta S)_V/R$ en fonction de $x = T_1/T_2$.

mais un seul gaz. Dans ce cas, il est plus approprié de travailler directement avec l'expression explicite (4.67) de l'entropie (avec les facteurs $3/2$ remplacés par $f/2$ dans le cas général des molécules polyatomiques). Cette étude fut déjà effectuée au chapitre 4, Sect. 4.3.

L'entropie étant une fonction d'état, le problème du mélange de deux gaz (distincts ou identiques) peut aussi être étudié en procédant par étapes. Dans un premier temps, sans enlever la cloison, on met les deux gaz en contact thermique, jusqu'à ce que l'équilibre thermique avec la température T [Éq. (7.27)] soit atteint. Dans ce cas, la variation de l'entropie sera donnée par $(\Delta S)_V$ [Éq. (7.42)]. Dans un deuxième temps, on rend la cloison mobile, sans l'enlever. La cloison se déplace pour s'immobiliser à la position pour laquelle les pressions des deux gaz sont égales (Sect. 7.2). Les volumes correspondants V'_1 et V'_2 des deux gaz se calculent à partir de l'équation d'état des gaz parfaits, avec la température T , et les deux conditions que les pressions sont égales et que la somme des deux volumes est égale à $V_1 + V_2$. La variation correspondante de l'entropie est donnée par $(\Delta S)_T$ en tenant compte de la valeur du volume final de chaque gaz (V'_1 et V'_2). Dans un troisième temps, on enlève la cloison. Si les deux gaz sont distincts, ils diffusent l'un dans l'autre, tout en étant en équilibre thermique. L'augmentation correspondante de l'entropie sera

aussi du type $(\Delta S)_T$, calculée entre les volumes initiaux V_1' et V_2' et le volume final $V_1 + V_2$. La somme des trois variations précédentes de l'entropie doit coïncider avec la variation calculée directement par l'Éq. (7.39). Si les deux gaz sont identiques, il ne doit pas y avoir de variation d'entropie dans la troisième étape, puisque le gaz est déjà à l'équilibre avant d'enlever la cloison (même température et même pression partout); il n'y a pas de phénomène macroscopique de diffusion d'un gaz en lui-même lorsqu'il est en état d'équilibre. La variation totale de l'entropie sera donnée dans ce cas par la somme des variations enregistrées lors des deux premières étapes.

7.4 Fonctions et potentiels thermodynamiques

L'identité thermodynamique permet d'associer des couples de variables à travers leur rôle physique dans l'évolution des systèmes et leur état d'équilibre. Ainsi, la température est associée à l'entropie par l'Éq. (7.2) et la pression au volume par l'Éq. (7.3). Cette association se manifeste aussi explicitement dans l'identité thermodynamique (7.1) : la température est le coefficient multiplicatif de la variation de l'entropie, tandis que la pression est le coefficient multiplicatif de la variation du volume. Les variables qui sont ainsi associées dans l'identité thermodynamique sont appelées *variables conjuguées*. Il faut aussi noter que dans chaque couple de variables conjuguées, l'une est extensive (S ou V) et l'autre intensive (T ou P).

Nous avons vu d'autre part dans le chapitre 6 qu'à partir de l'énergie interne on pouvait définir une nouvelle fonction d'état, appelée enthalpie [Éq. (6.65)], dans laquelle les rôles des variables conjuguées P et V étaient interchangés. La méthode utilisée pour la construction de la fonction enthalpie à partir de la fonction énergie interne est en fait générale et est connue sous le nom de *transformation de Legendre*. Elle consiste à ajouter (ou à retrancher suivant le signe) à une fonction d'état le produit de deux variables conjuguées et à définir ainsi une nouvelle fonction d'état dans laquelle les rôles de ces deux variables conjuguées seront interchangés. La nouvelle fonction d'état peut ainsi avoir des propriétés plus appropriées dans certains types de problèmes. Nous allons maintenant appliquer d'une façon systématique cette méthode à la fonction d'état énergie interne avec tous les couples de variables conjuguées.

En choisissant d'abord le couple de variables conjuguées (P, V) , on définit la fonction

d'état *enthalpie* :

$$H = U + PV. \quad (7.48)$$

Sa différentielle s'écrit, en utilisant l'identité thermodynamique (7.1) :

$$dH = TdS + VdP. \quad (7.49)$$

Cette équation est équivalente à l'identité thermodynamique (7.1) dans laquelle les rôles de P et de V ont été interchangés. Alors que l'identité thermodynamique nous suggère de considérer l'énergie interne comme une fonction de N (nombre total des molécules du système qu'on suppose fixe au cours des transformations du système), de S et de V ,

$$U = U(N, S, V), \quad (7.50)$$

l'Éq. (7.49) nous suggère de considérer l'enthalpie comme une fonction de N , de S et de P :

$$H = H(N, S, P). \quad (7.51)$$

En choisissant le couple de variables conjuguées (T, S) , on définit la fonction d'état *énergie libre* ou *fonction de Helmholtz* :

$$F = U - TS. \quad (7.52)$$

Sa différentielle s'écrit :

$$dF = -SdT - PdV. \quad (7.53)$$

Elle nous suggère de considérer l'énergie libre comme une fonction de N , de T et de V :

$$F = F(N, T, V). \quad (7.54)$$

En choisissant encore comme couple de variables conjuguées (T, S) , on définit à partir de l'enthalpie une fonction d'état appelée *enthalpie libre* ou *fonction de Gibbs* :

$$G = H - TS = U + PV - TS. \quad (7.55)$$

Sa différentielle s'écrit :

$$dG = -SdT + VdP. \quad (7.56)$$

Elle nous suggère de considérer l'enthalpie libre comme une fonction de N , de T et de P :

$$G = G(N, T, P). \quad (7.57)$$

Ces diverses fonctions d'état sont aussi appelées *potentiels thermodynamiques*, car elles permettent de définir par des opérations de dérivation partielle, comme dans les Éqs. (7.2)-(7.3), certaines variables d'état à partir des variations de leurs variables conjuguées. Ces relations sont similaires à celle définissant la force à partir de l'énergie potentielle, par la dérivation partielle de celle-ci par rapport au vecteur position \mathbf{r} .

L'utilité de ces fonctions apparaît lorsqu'on considère des transformations de systèmes vérifiant des propriétés particulières. Par exemple, dans une transformation où le nombre des molécules et la température restent constants, il est plus intéressant d'utiliser les fonctions énergie libre ou enthalpie libre, qui dépendent dans ce cas d'une seule variable indépendante.

7.5 Potentiel chimique

Nous avons supposé jusqu'à présent que le nombre des molécules du système considéré restait fixe au cours de ses transformations. C'est en général le cas lorsque le système est enfermé seul dans un récipient clos. Mais il existe aussi des situations où le nombre des molécules varie au cours du temps. C'est le cas par exemple lorsque le récipient est troué et une fuite de gaz se produit ; ou lorsque plusieurs substances entrent en réaction chimique ou nucléaire et se transforment en d'autres substances ; ou lorsqu'une substance est radioactive et se désintègre au cours du temps.

Un autre cas fréquent de modification du nombre des molécules d'une substance se produit lorsque celle-ci subit une transformation appelée *changement de phase*. Généralement, chaque substance peut exister, suivant les conditions extérieures de température, de pression et de volume, sous trois formes distinctes : gazeuse, liquide et solide. Ces diverses formes d'existence sont appelées les *phases* de la substance. Sous l'effet des conditions extérieures, il peut y avoir une transformation de la substance par passage d'une phase à l'autre. Au cours d'une telle transformation, le nombre des molécules d'une phase donnée varie au cours du temps. Par exemple, sous l'effet de la chaleur, l'eau liquide s'évapore et se transforme complètement ou partiellement en vapeur d'eau. Inversement, le refroidissement conduit à la condensation de la vapeur d'eau en eau liquide, puis, éventuellement, à la solidification en glace.

Pour décrire tous ces types de transformations, il est nécessaire de tenir compte de la

variation du nombre des molécules de la substance considérée. Dans ce cas, en désignant par dN la variation infinitésimale du nombre N des molécules de la substance, la variation infinitésimale de l'énergie interne (7.4) s'écrit, par généralisation de l'Éq. (6.43), sous la forme

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} dN. \quad (7.58)$$

(Le nombre N étant très grand, de l'ordre du nombre d'Avogadro, peut être traité comme une variable continue.) Les dérivées partielles de U par rapport à S et à V ont été identifiées respectivement avec la température et la pression [Éqs. (7.2)-(7.3)]. La dérivée partielle par rapport à N sera identifiée avec une grandeur qu'on appelle *potentiel chimique* (en connexion avec les réactions chimiques, dans lesquelles le nombre des molécules d'un type donné change), désigné par μ :

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}. \quad (7.59)$$

Comme U et N sont des grandeurs extensives (cf. Ch. 1, Sect. 1.2), leur rapport est une grandeur intensive ; par conséquent, le potentiel chimique est une grandeur *intensive*. L'identité thermodynamique (7.1) se généralise à son tour et devient

$$dU = TdS - PdV + \mu dN. \quad (7.60)$$

Le potentiel chimique a une relation très simple avec l'enthalpie libre G [Éq. (7.55)]. Pour la mettre en évidence, calculons sa variation infinitésimale dG en utilisant cette fois pour dU l'expression (7.60). On trouve :

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN. \quad (7.61)$$

On déduit de cette équation la relation

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P}. \quad (7.62)$$

L'enthalpie libre est une grandeur extensive, ce qui est visible à partir de sa définition (7.55) ou de sa forme différentielle (7.61). En outre, c'est une fonction de N , de T et de P [Éq. (7.57)]. Lorsque N est remplacé par λN dans les mêmes conditions d'équilibre, les grandeurs intensives T et P ne changent pas, tandis que la grandeur extensive G est remplacée par λG [Éqs. (1.9)] ; on en déduit l'équation

$$G(\lambda N, T, P) = \lambda G(N, T, P). \quad (7.63)$$

C'est une équation qui peut être résolue de plusieurs façons. La méthode la plus directe est de développer G en une série entière par rapport à N et de la remplacer, avec les arguments correspondants, dans les deux membres de l'équation. On constate que seule une dépendance linéaire en N résoud l'équation. D'où la solution

$$G(N, T, P) = Ng(T, P), \quad (7.64)$$

où $g(T, P)$ est une fonction ne dépendant que des variables intensives T et P . En utilisant la relation (7.62), on déduit que

$$\begin{aligned} \mu &= g(T, P), \\ G(N, T, P) &= N\mu(T, P). \end{aligned} \quad (7.65)$$

Le potentiel chimique est donc uniquement une fonction de la température et de la pression (deux autres grandeurs intensives) et représente l'enthalpie libre par molécule :

$$\mu = \frac{G}{N}. \quad (7.66)$$

Généralement, au lieu de travailler avec le nombre des molécules, on utilise le nombre de moles $n_m = N/N_{Av.}$. Dans ce cas, on définit le potentiel chimique molaire par la relation $\mu_m = N_{Av.}\mu$ et l'Éq. (7.66) devient :

$$\mu_m = \frac{G}{n_m}. \quad (7.67)$$

μ_m est égal ainsi à l'enthalpie libre molaire.

Dans le cas des gaz parfaits, la relation (7.55) nous permet de trouver l'expression explicite du potentiel chimique. Remplaçant U par son expression (5.82) et en utilisant l'équation d'état (5.83), on trouve :

$$\mu_m = -T \left(\frac{S}{n_m} - R \left(\frac{f}{2} + 1 \right) \right), \quad \mu = -T \left(\frac{S}{N} - k \left(\frac{f}{2} + 1 \right) \right). \quad (7.68)$$

(L'expression de S est donnée par l'Éq. (4.67) dans laquelle les facteurs $3/2$ sont remplacés par $f/2$ pour les gaz avec f degrés de liberté; voir aussi commentaire dans la section 7.3.)

L'identité thermodynamique (7.60) peut être utilisée pour trouver les conditions de l'équilibre entre systèmes concernant le potentiel chimique. Pour cela, on reprend l'expérience décrite dans la section 7.2. On considère maintenant une cloison poreuse, qui laisse passer les molécules d'un compartiment à l'autre. Ce processus commence à mélanger les

gaz dans les deux compartiments. Pour simplifier l'étude, on peut supposer qu'on a affaire au même type de gaz dans les deux compartiments. La variation de l'entropie est, d'après l'Éq. (7.60) :

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN. \quad (7.69)$$

Cette formule est appliquée à chacun des systèmes 1 et 2, puis la condition d'additivité de l'entropie [Éq. (7.11)] utilisée. On trouve :

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{1}{T_1}dU_1 + \frac{P_1}{T_1}dV_1 - \frac{\mu_1}{T_1}dN_1 + \frac{1}{T_2}dU_2 + \frac{P_2}{T_2}dV_2 - \frac{\mu_2}{T_2}dN_2. \quad (7.70)$$

On suppose que les équilibres thermique et de pression sont atteints entre les deux systèmes, ce qui signifie que $T_1 = T_2 = T$ et $P_1 = P_2 = P$. L'équation précédente devient :

$$dS = \frac{1}{T}(dU_1 + dU_2) + \frac{P}{T}(dV_1 + dV_2) - \frac{1}{T}(\mu_1dN_1 + \mu_2dN_2). \quad (7.71)$$

En tenant compte de la conservation de l'énergie totale, Éq. (7.10), et du fait que le volume total du récipient est fixe, Éq. (7.19), cette équation devient :

$$dS = -\frac{1}{T}(\mu_1dN_1 + \mu_2dN_2). \quad (7.72)$$

Le récipient étant fermé, le nombre total des molécules reste conservé :

$$N = N_1 + N_2, \quad dN = dN_1 + dN_2 = 0. \quad (7.73)$$

On en déduit :

$$dS = -\frac{1}{T}(\mu_1 - \mu_2)dN_1. \quad (7.74)$$

Le deuxième principe de la thermodynamique stipule que lorsque le système est hors d'équilibre, l'entropie augmente, $dS > 0$, ce qui entraîne :

$$-\frac{1}{T}(\mu_1 - \mu_2)dN_1 > 0. \quad (7.75)$$

Il s'ensuit que lorsque $\mu_1 > \mu_2$, $dN_1 < 0$. Le mouvement des molécules se fait du gaz ayant le potentiel chimique le plus élevé vers le gaz ayant le potentiel chimique le moins élevé. Ce résultat rappelle une loi analogue en mécanique, où les particules, en présence de forces extérieures, se déplacent des régions avec énergie potentielle élevée vers les régions avec énergie potentielle plus faible. Ainsi, sous l'effet de la pesanteur, les particules tombent vers le bas, allant vers les régions où l'énergie potentielle est la plus faible. Ce mouvement

des molécules tend à modifier graduellement les potentiels chimiques dans chacun des compartiments, en les rapprochant l'un de l'autre. A l'équilibre, l'entropie aura atteint sa valeur maximale et sa dérivée par rapport à N_1 sera nulle :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_1}\right)_{T,P} = -\frac{1}{T}(\mu_1 - \mu_2) = 0, \quad (7.76)$$

ce qui signifie que

$$\mu_1 = \mu_2. \quad (7.77)$$

A l'équilibre, les deux potentiels chimiques doivent donc être égaux. Ce résultat généralise les conditions d'équilibre similaires trouvées avec les autres variables intensives, la température et la pression [Éqs. (7.18) et (7.23)].

Pour comprendre la signification physique du potentiel chimique, il suffit de se reporter à son expression (7.68) et d'y remplacer l'entropie S par son expression (4.67). En définissant la *concentration* n des molécules d'un gaz comme étant le nombre des molécules par unité de volume,

$$n = \frac{N}{V}, \quad (7.78)$$

on trouve qu'à température fixe μ est une fonction croissante de n . Par conséquent, lorsque le gaz 1 a un potentiel chimique μ_1 plus élevé que celui du gaz 2, μ_2 , ceci signifie que sa concentration en molécules, n_1 , est plus élevée que celle du gaz 2, n_2 :

$$\mu_1 > \mu_2 \iff n_1 > n_2. \quad (7.79)$$

Dans l'expérience précédente, le mouvement des molécules se fait du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré, jusqu'à ce que l'égalité des concentrations soit atteinte.

A titre d'illustration, nous allons appliquer la condition (7.77) au système formé de l'eau liquide surmontée de sa vapeur. Sous l'effet de la chaleur, l'eau liquide s'évapore graduellement. Mais, lorsque celle-ci est enfermée dans un récipient clos, l'évaporation de l'eau est limitée et au bout d'un certain temps un état d'équilibre, appelé état de saturation, s'instaure, où l'eau liquide et sa vapeur coexistent. La pression commune d'équilibre (en négligeant les effets de la pesanteur) est appelée *pression de vapeur saturante*. La figure 7.4 représente une telle situation.

Nous désignerons par l'indice L les quantités relatives à l'eau liquide et par l'indice V celles relatives à sa vapeur. Nous utiliserons le nombre de moles pour le comptage du

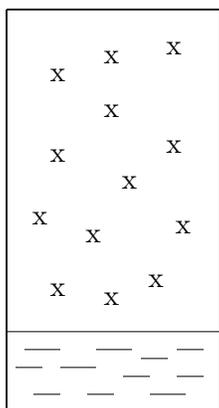


FIG. 7.4 – Eau liquide, surmontée de sa vapeur.

nombre des molécules et désignerons par l'indice m les quantités molaires, c'est-à-dire mesurées par unité de mole. Le système étant en état d'équilibre, l'Éq. (7.77) s'applique :

$$\mu_{Lm}(T, P) = \mu_{Vm}(T, P). \quad (7.80)$$

Cette équation est valable quelles que soient la température et la pression, respectant la condition d'équilibre et, à travers les équations d'état, les conditions que le volume total du récipient et le nombre total des molécules d'eau (sous forme liquide ou gazeuse) sont fixes. Les variations infinitésimales des potentiels chimiques à l'état d'équilibre (7.80) donnent :

$$d\mu_{Lm}(T, P) = d\mu_{Vm}(T, P). \quad (7.81)$$

D'autre part, le potentiel chimique molaire n'est autre que l'enthalpie libre molaire, Éq. (7.67). D'après l'identité thermodynamique (7.61) et l'Éq. (7.67), on déduit l'expression de la différentielle du potentiel chimique molaire :

$$\begin{aligned} d\mu_m &= d\left(\frac{G}{n_m}\right) = \frac{1}{n_m}dG - \frac{G}{n_m^2}dn_m = \frac{1}{n_m}(-SdT + VdP + \mu_m dn_m) - \frac{\mu_m}{n_m}dn_m \\ &= -\frac{S}{n_m}dT + \frac{V}{n_m}dP. \end{aligned} \quad (7.82)$$

En introduisant l'entropie et le volume molaires,

$$S_m = \frac{S}{n_m}, \quad V_m = \frac{V}{n_m}, \quad (7.83)$$

la différentielle du potentiel chimique molaire devient :

$$d\mu_m = -S_m dT + V_m dP. \quad (7.84)$$

En utilisant cette formule séparément pour la phase liquide et la phase gazeuse, l'Éq. (7.81) s'écrit :

$$-S_{Lm}dT + V_{Lm}dP = -S_{Vm}dT + V_{Vm}dP. \quad (7.85)$$

En divisant par dT , on obtient :

$$(S_{Vm} - S_{Lm}) = (V_{Vm} - V_{Lm})\left(\frac{dP}{dT}\right). \quad (7.86)$$

La dérivée de la pression par rapport à la température doit être calculée ou mesurée dans les conditions respectant l'équilibre entre le liquide et la vapeur.

La différence $(S_{Vm} - S_{Lm})$ représente la variation d'entropie nécessaire pour une mole d'eau liquide pour s'évaporer. Puisque la situation considérée est un état d'équilibre entre les deux phases liquide et vapeur, on peut supposer que la transformation se fait d'une façon réversible. Dans ce cas, la variation infinitésimale de l'entropie est proportionnelle à la quantité de chaleur reçue par le système [Éq. (4.23)] : $dS = \delta Q/T$. Comme la transformation se fait à température constante T , lors du calcul de la variation finie de S par intégration, $1/T$ sort à l'extérieur de l'intégrale et on obtient $\Delta S = Q/T$, où $\Delta S = (S_{Vm} - S_{Lm})$. On obtient ainsi :

$$T(S_{Vm} - S_{Lm}) = (Q_m)_P = (\Delta H_m)_P \equiv L_{Vm}, \quad (7.87)$$

où on a aussi indiqué par l'indice P que la transformation se fait à pression constante, ce qui permet l'utilisation de la relation entre la chaleur reçue et l'enthalpie [Éq. (6.66)]. Cette quantité de chaleur reçue, qui sert à évaporer une mole d'eau liquide, à température et à pression constantes, est appelée *chaleur latente de vaporisation molaire de l'eau* et est désignée par L_{Vm} . En revenant à l'Éq. (7.86), on en déduit :

$$L_{Vm} = T(V_{Vm} - V_{Lm})\frac{dP}{dT}. \quad (7.88)$$

Cette relation est appelée relation de Clausius–Clapeyron. En général, une augmentation de la température du système entraîne une augmentation de la pression, ce qui signifie que la dérivée $\frac{dP}{dT}$ est positive. D'autre part, le volume occupé par une mole de vapeur d'eau est beaucoup plus grand que le volume occupé par une mole d'eau liquide, ce qui signifie que $(V_{Vm} - V_{Lm}) > 0$. On en déduit que $L_{Vm} > 0$, ce qui est conforme à l'observation : il faut fournir de la chaleur à l'eau liquide pour la faire évaporer, tandis que la condensation en liquide de la vapeur d'eau dégage de la chaleur. La positivité

de L_{Vm} peut aussi être comprise au niveau microscopique. Dans la phase liquide, les molécules d'eau se trouvent confinées à des distances très faibles les unes des autres, ce qui confère un aspect dense à la substance. La chaleur latente de vaporisation est l'énergie nécessaire qu'il faut fournir à l'eau liquide pour dissocier les molécules les unes des autres et les ramener à un état individuel, avec des distances mutuelles suffisamment grandes, ce qui confère à la substance son aspect gazeux. Il est aussi évident que l'agitation thermique des molécules est beaucoup plus grande dans la phase gazeuse que dans la phase liquide, donc le phénomène d'évaporation s'accompagne d'une augmentation d'entropie. La chaleur latente de vaporisation n'est pas une constante et dépend généralement de la température. La formule empirique de Regnault donne une idée de cette dépendance : $L_{Vm} = 60,04 - 0,053T$ (kJ mol⁻¹).

L'équation (7.88) peut être intégrée avec certaines approximations. On peut d'abord négliger V_{Lm} devant V_{Vm} . Pour L_{Vm} , on peut aussi négliger sur des intervalles faibles sa dépendance en température et la considérer comme une constante. L'Éq. (7.88) devient :

$$T \frac{dP}{dT} = \frac{L_{Vm}}{V_{Vm}}. \quad (7.89)$$

En supposant que la vapeur d'eau est un gaz parfait, on peut calculer V_{Vm} en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits : $V_{Vm} = RT/P$. L'équation précédente devient :

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{L_{Vm}}{RT^2}. \quad (7.90)$$

Elle peut être intégrée par séparation des variables :

$$\frac{1}{P} dP = \frac{L_{Vm}}{RT^2} dT. \quad (7.91)$$

La solution de cette équation est :

$$P = P_0 e^{-L_{Vm}/(RT)}, \quad (7.92)$$

P_0 étant une constante. Elle donne la pression de vapeur saturante comme fonction de la température. Aux températures de l'ordre de quelques centaines de degrés Celsius, L_{Vm} , qui est de l'ordre de quelques dizaines de kJ mol⁻¹, reste beaucoup plus grande que RT , qui est de l'ordre de 3-4 kJ mol⁻¹. C'est une fonction rapidement croissante de T et sa dérivée seconde par rapport à T est positive. L'allure de la courbe de P en fonction de T est représentée sur la figure 7.5. Cette courbe représente la frontière entre les deux phases

liquide (la région à gauche de la courbe) et gazeuse (la région à droite de la courbe) et est appelée courbe de saturation. La constante P_0 est fixée par la condition qu'à 100 °C, $P = 1$ atm (température d'ébullition de l'eau à 1 atm). Une approximation de l'Éq. (7.92) est donnée par la formule empirique de Duperray, $P = (t/100)^4$, où t est la température en °C et P est en atm.

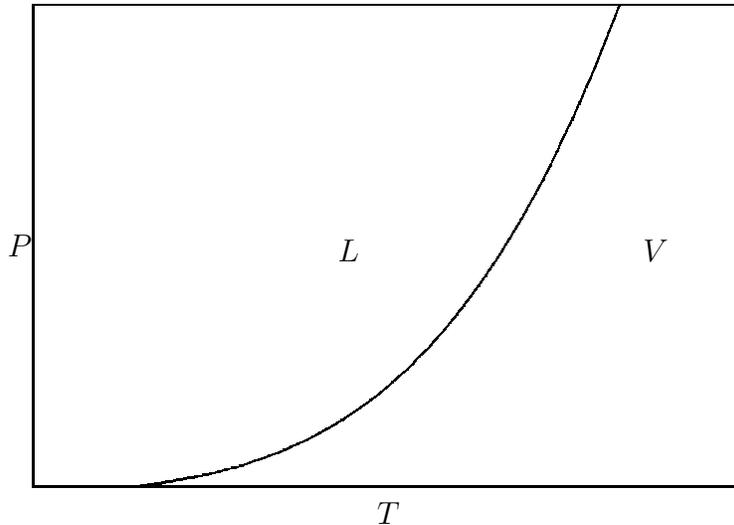


FIG. 7.5 – Courbe de la pression de vapeur saturante de l'eau. Le domaine de la phase liquide est représenté par la lettre L , celui de la phase gazeuse (vapeur) par la lettre V .

L'étude précédente se généralise aussi au cas où l'eau liquide se trouve en présence d'un gaz inerte, comme l'air par exemple. Dans ce cas, ce qui intervient dans le potentiel chimique de la phase gazeuse est la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'air, tandis que le potentiel chimique de l'eau liquide est calculé avec la pression totale de l'air et de la vapeur d'eau. Toutefois, la solution de la pression de vapeur saturante (7.92) reste la même. La présence de l'air a pour effet de ralentir le phénomène d'évaporation, qui a cependant toujours lieu.

On peut maintenant analyser les aspects physiques du phénomène de vaporisation de l'eau. L'eau liquide, placée dans les conditions normales à l'air libre, ne se trouve pas dans un état d'équilibre stable, car son potentiel chimique est supérieur à celui de la vapeur d'eau calculé avec la même température et une pression partielle presque nulle.

L'eau commence donc à s'évaporer graduellement. Le phénomène d'évaporation nécessite un apport de chaleur (la chaleur latente de vaporisation de l'eau étant positive, voir plus haut) que l'eau puise au milieu ambiant. Si l'eau est enfermée dans un volume fini, une salle fermée par exemple, le phénomène d'évaporation s'arrête dès que la pression partielle de la vapeur d'eau atteint la valeur de la pression saturante à la température considérée. On se trouve alors dans un état d'équilibre entre les deux phases liquide et gazeuse. Dans cette perspective, on définit l'humidité relative de l'air comme le rapport de la pression partielle de la vapeur d'eau présente dans l'air à la pression de vapeur saturante. L'état d'équilibre est ainsi atteint lorsque l'humidité relative de l'air est de 100%. Si l'eau est placée en plein air (non enfermée dans un volume fini) le volume que la vapeur d'eau peut occuper est presque infini ; par conséquent, sa pression partielle dans l'air restera presque nulle ; l'évaporation de l'eau ne peut s'arrêter et le liquide disparaît au bout d'un certain temps. Seule la présence d'une humidité préexistante dans l'air, due par exemple à des nuages, à la pluie ou à une végétation environnante dense, pourrait ralentir ou arrêter ce processus.

En revanche, si on enferme de la vapeur d'eau dans un volume fini, seul ou en présence d'air, le phénomène inverse de condensation en eau liquide ne peut se réaliser spontanément dans les conditions normales, bien que ce processus soit favorisé énergétiquement : la chaleur latente de condensation de la vapeur d'eau est négative (c'est l'opposée de la chaleur latente de vaporisation). C'est le deuxième principe de la thermodynamique, manifesté par l'inégalité (7.75), qui empêche le déclenchement du processus : le potentiel chimique de la vapeur d'eau (appelée aussi vapeur sèche) est inférieur, dans les conditions envisagées, à celui de l'eau liquide et dN_1 ne peut être négatif. Pour liquéfier partiellement la vapeur, on peut agir sur la température ambiante, en la faisant baisser graduellement. Dans ces conditions, la pression de la vapeur d'eau, celle-ci étant assimilée à un gaz parfait, diminue proportionnellement ; donc la fonction $P(T)$ (à volume et à nombre de molécules constant) représente une droite à pente positive. Dans le diagramme de la figure 7.5, l'état initial est représenté par un point de la région notée V . En diminuant la température, ce point se déplace le long d'une droite avec une pente positive qui coupe la courbe de saturation en un point donné. Pour une température suffisamment basse, le point arrive ainsi sur la courbe de saturation, auquel cas les potentiels chimiques de la vapeur et du liquide sont égaux. A ce moment, les premières gouttes d'eau liquide commencent à ap-

paraître. Une diminution ultérieure de la température ambiante fait désormais déplacer le point sur la courbe de saturation, qui est la courbe d'équilibre entre les deux phases. La quantité d'eau liquide apparue peut être calculée en tenant compte de la conservation du nombre total des molécules d'eau et du volume total du récipient, ainsi que des valeurs de la pression de vapeur saturante et de la température correspondante.

Nous terminons cette section par la remarque générale suivante. En dehors des variables d'état déjà rencontrées, les systèmes peuvent aussi dépendre, suivant les conditions physiques du problème, d'autres variables : par exemple, de la charge d'un condensateur, de la tension d'un fil, des paramètres de champs de forces extérieures, etc.. Ces variables devraient aussi être incorporées par leur contribution dans l'énergie interne du système. Si on désigne ces variables supplémentaires par x_1, x_2, \dots, x_ℓ , l'énergie interne sera une fonction de toutes ces variables :

$$U = U(N, S, T, x_1, \dots, x_\ell). \quad (7.93)$$

La différentielle de U , qui conduit à l'identité thermodynamique, prend alors la forme suivante :

$$dU = TdS - PdV + \mu dN + \sum_{i=1}^{\ell} X_i dx_i, \quad (7.94)$$

où X_i est la variable conjuguée de x_i , définie comme suit :

$$X_i = \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{S, V, N, x_j (j \neq i)}, \quad i = 1, \dots, \ell. \quad (7.95)$$

Ces nouvelles variables se répercutent aussi sur les expressions des autres fonctions d'état.

7.6 Sources de chaleur

Une source de chaleur est un système de très grande masse, qui, au cours des échanges de chaleur avec d'autres systèmes, garde, en très bonne approximation, la même température. Des exemples de sources de chaleur sont l'air atmosphérique, les bassins d'eau, les lacs, les chaudières, etc.. Une source de chaleur dont on peut régler la température à volonté d'une façon continue est appelée *thermostat* ou *réservoir de chaleur*. L'intérêt d'un thermostat est de pouvoir maintenir les échanges de chaleur avec d'autres systèmes sous une forme quasi-statique ou réversible.

On peut voir facilement pourquoi la grande masse de la source de chaleur maintient presque constante sa température. Supposons que la source de chaleur est constituée d'un gaz parfait 1 à f_1 degrés de liberté, avec n_{m1} moles, à la température T_1 . Si celui-ci est mis en contact thermique avec un autre gaz parfait 2, la température finale d'équilibre du système total est donnée par l'Éq. (7.27). En divisant le numérateur et le dénominateur par $n_{m1}f_1$, on obtient :

$$T = \frac{T_1 + \left(n_{m2}f_2/(n_{m1}f_1)\right)T_2}{1 + \left(n_{m2}f_2/(n_{m1}f_1)\right)}. \quad (7.96)$$

La source de chaleur ayant une masse beaucoup plus grande que le système 2, il en est de même du nombre de moles correspondant, ce qui signifie que $n_{m2}/n_{m1} \ll 1$. L'Éq. (7.96) se réduit approximativement à :

$$T \simeq T_1. \quad (7.97)$$

La température finale reste ainsi très proche de celle de la source de chaleur. On peut donc considérer que la température de la source de chaleur reste inchangée.

Le résultat précédent reste aussi vrai si la source de chaleur n'est pas un gaz parfait, mais est par exemple un gaz non-parfait (gaz réel) ou un liquide ou un solide. Dans ce cas il suffit d'utiliser les chaleurs massiques des systèmes [Éq. (6.72)]. On suppose que la quantité de chaleur échangée entre la source de chaleur et le système est entièrement conservée sous forme de chaleur. Dans ce cas, on a l'équation de conservation de la chaleur échangée :

$$Q_1 + Q_2 = 0, \quad (7.98)$$

où Q_1 est la quantité de chaleur reçue par la source de chaleur et Q_2 celle reçue par le système 2, le système total 1+2 étant isolé. En supposant que l'échange de chaleur se fait à pression constante et en introduisant les chaleurs massiques, l'équation précédente s'écrit :

$$m_1c_{P1}\Delta T_1 + m_2c_{P2}\Delta T_2 = 0, \quad (7.99)$$

avec

$$\Delta T_1 = T - T_1, \quad \Delta T_2 = T - T_2. \quad (7.100)$$

On en déduit la valeur de la température finale T :

$$T = \frac{m_1c_{P1}T_1 + m_2c_{P2}T_2}{m_1c_{P1} + m_2c_{P2}} = \frac{T_1 + \left(m_2c_{P2}/(m_1c_{P1})\right)T_2}{1 + \left(m_2c_{P2}/(m_1c_{P1})\right)} \simeq T_1, \quad (7.101)$$

puisque $m_2 \ll m_1$.

Lorsqu'un système interagit avec une source de chaleur, des résultats simples peuvent être obtenus concernant sa variation d'entropie et la quantité de chaleur reçue. Supposons qu'un système soit en interaction avec une source de chaleur. Le système total, composé du système et de la source de chaleur, est supposé isolé. La variation infinitésimale de l'entropie du système total est la somme des variations d'entropie du système et de la source de chaleur :

$$dS_{tot} = dS + dS_{sc}, \quad (7.102)$$

l'indice sc se rapportant à la source de chaleur. Le fait que la température de la source de chaleur ne varie presque pas justifie l'hypothèse qu'au niveau de la source de chaleur la transformation (ou l'évolution au cours du temps) se fait de façon quasi-statique (Ch. 4, Sect. 4.1). On peut alors appliquer pour le calcul de dS_{sc} la formule (4.23), $dS_{sc} = \delta Q_{sc}/T_{sc}$:

$$dS_{tot} = dS + \frac{\delta Q_{sc}}{T_{sc}}. \quad (7.103)$$

La variation finie de l'entropie totale entre un état initial et un état final est donnée par l'intégrale des variations infinitésimales (7.103) :

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \int \frac{\delta Q_{sc}}{T_{sc}} = \Delta S + \frac{1}{T_{sc}} \int \delta Q_{sc} = \Delta S + \frac{Q_{sc}}{T_{sc}}, \quad (7.104)$$

où on a utilisé le fait que la température T_{sc} de la source de chaleur est une constante et peut ainsi sortir à l'extérieur de l'intégrale. Q_{sc} représente la quantité de chaleur (finie) reçue par la source de chaleur durant son interaction avec le système. Le système total étant isolé, on suppose aussi que les transferts d'énergie entre la source de chaleur et le système se font sans perte d'énergie par frottement ou dissipation. Ceci signifie que la quantité de chaleur fournie par la source de chaleur au système est entièrement reçue sous forme de chaleur par celui-ci ; donc la quantité de chaleur reçue par la source de chaleur est l'opposée de la quantité de chaleur reçue par le système :

$$Q_{sc} = -Q, \quad (7.105)$$

Q étant la quantité de chaleur reçue par le système (voir aussi l'Éq. (7.98)). De même, si la source de chaleur effectue un travail, celui-ci est supposé être entièrement reçu par le système. L'Éq. (7.104) devient :

$$\Delta S_{tot} = \Delta S - \frac{Q}{T_{sc}}. \quad (7.106)$$

D'après le deuxième principe de la thermodynamique, l'entropie totale augmente au cours de la transformation des systèmes : $\Delta S_{tot} \geq 0$, ce qui implique l'inégalité

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_{sc}}. \quad (7.107)$$

Cette inégalité est connue sous le nom de l'inégalité de Carnot–Clausius.

Supposons que le système, après avoir interagi avec la source de chaleur précédente, interagisse avec une deuxième source de chaleur, puis avec une troisième, etc.. Lors de chacune de ces interactions, une inégalité du type de (7.107) sera valable, où un indice supplémentaire doit être placé pour distinguer les diverses sources de chaleur. En désignant Q_i la quantité de chaleur reçue par le système à partir de la i^e source de chaleur, dont la température est $T_{sc,i}$, et par ΔS_i la variation de l'entropie du système pendant cette interaction, l'inégalité (7.107) est remplacée maintenant par l'inégalité suivante :

$$\Delta S_i \geq \frac{Q_i}{T_{sc,i}}. \quad (7.108)$$

Si le nombre total des sources de chaleur est n , la variation complète ΔS de l'entropie du système après avoir interagi avec toutes les sources de chaleur sera égale à la somme des variations ΔS_i et vérifiera l'inégalité générale suivante :

$$\Delta S = \sum_{i=1}^n \Delta S_i \geq \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_{sc,i}}. \quad (7.109)$$

Si, en dehors de ses interactions avec les sources de chaleur, le système, resté isolé, subit aussi des transformations supplémentaires, son entropie continuera d'augmenter, donc ΔS recevra des contributions positives dont l'incorporation dans le premier membre de l'inégalité précédente ne modifiera pas le sens de l'inégalité. L'inégalité (7.109) est donc valable même si le système reste isolé pendant un certain temps en dehors de ses périodes d'interaction avec les sources de chaleur.

Un cas particulier important de l'inégalité de Carnot–Clausius est celui où le système subit une transformation cyclique, c'est-à-dire revient à la fin de sa transformation à son état initial. Dans ce cas, $\Delta S = 0$, car S est une fonction d'état (Ch. 6, Sect. 6.6). L'inégalité (7.109) devient :

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_{sc,i}} \leq 0. \quad (7.110)$$

Cette inégalité a des applications importantes dans la conception des machines thermiques, qui ont contribué à l'avènement de la révolution industrielle du dix-neuvième siècle. Nous les étudierons dans le chapitre suivant.

L'inégalité de Carnot–Clausius (7.107) peut aussi être transcrite en fonction d'autres fonctions thermodynamiques dans un cadre un peu plus général. Supposons qu'un système interagisse avec une source de chaleur (ou le milieu extérieur), constituée d'un gaz, avec laquelle il peut aussi échanger du travail mécanique. Nous continuons à admettre que les quantités de chaleur et de travail échangées entre la source de chaleur et le système sont transférées séparément sans perte d'énergie. Nous désignerons désormais par l'indice 0 les quantités relatives à la source de chaleur. Nous supposons qu'au cours de l'échange d'énergie le volume du système total, égal à la somme du volume du système et du volume de la source de chaleur, reste constant : $V + V_0 = \text{const.}$. Par conséquent

$$dV + dV_0 = 0. \quad (7.111)$$

Appliquons l'identité thermodynamique, sous la forme de l'Éq. (7.12), à la source de chaleur :

$$dS_0 = \frac{1}{T_0} dU_0 + \frac{P_0}{T_0} dV_0. \quad (7.112)$$

Comme la température, la pression interne de la source de chaleur aussi peut être considérée comme une constante au cours de la transformation :

$$T_0 \simeq \text{const.}, \quad P_0 \simeq \text{const.} \quad (7.113)$$

En utilisant la loi de conservation de l'énergie totale, on a :

$$dU + dU_0 = 0, \quad (7.114)$$

ce qui donne, avec l'Éq. (7.112), pour dS_0 :

$$dS_0 = -\frac{1}{T_0} dU - \frac{P_0}{T_0} dV. \quad (7.115)$$

En revenant à l'Éq. (7.102) et en utilisant pour l'entropie totale le deuxième principe de la thermodynamique, $dS_{tot} \geq 0$, on obtient :

$$dS - \frac{1}{T_0} dU - \frac{P_0}{T_0} dV \geq 0, \quad (7.116)$$

soit

$$dU - T_0 dS \leq -P_0 dV. \quad (7.117)$$

La quantité $P_0 dV$ représente le travail effectué par la source de chaleur en faisant modifier le volume du système d'une quantité dV . D'après nos hypothèses faites plus haut, ce

travail est entièrement reçu par le système ; par conséquent le travail reçu par le système est $\delta W = -P_0 dV$. L'inégalité (7.117) devient :

$$dU - T_0 dS \leq \delta W. \quad (7.118)$$

Il est à noter que si la transformation est irréversible, $\delta W \neq -PdV$, où P est la pression du système [Éq. (6.7)].

On suppose maintenant que lors de la transformation au contact de la source de chaleur le système reste en équilibre thermique avec celle-ci, c'est-à-dire que $T = T_0$, la transformation étant isotherme. On peut alors réécrire le premier membre de l'inégalité précédente sous la forme suivante :

$$dU - T_0 dS = d(U - T_0 S) = d(U - TS) = dF. \quad (7.119)$$

L'inégalité (7.118) devient :

$$dF \leq \delta W. \quad (7.120)$$

Lors d'une transformation isotherme, la variation de l'énergie libre du système reste inférieure ou égale au travail reçu. Si le système effectue un travail, dans ce cas $\delta W < 0$ et l'inégalité précédente peut être inversée :

$$-\delta W \leq -dF. \quad (7.121)$$

Le travail fourni par le système lors d'une transformation isotherme reste inférieur ou égal à la diminution (en module) de l'énergie libre.

Dans le cas où la transformation du système s'effectue à volume constant, on a $dV = 0$ et par conséquent $\delta W = 0$. D'où :

$$dF \leq 0. \quad (7.122)$$

Lorsqu'un système au contact d'une source de chaleur subit une transformation à température et à volume constants (transformation isotherme et isochore), son énergie libre diminue. L'état d'équilibre est atteint lorsque F prend sa valeur minimale.

Revenant au cas où le volume varie, supposons maintenant que la pression du système reste en équilibre avec la pression de la source de chaleur : $P = P_0$. La transformation du système se fait ainsi à température et à pression constantes : elle est isotherme et isobare. L'inégalité (7.118), écrite sous la forme

$$dU - T_0 dS + P_0 dV \leq 0, \quad (7.123)$$

peut être transformée en réécrivant différemment le premier membre :

$$dU - T_0 dS + P_0 dV = d(U - T_0 S + P_0 V) = d(U - TS + PV) = dG. \quad (7.124)$$

D'où :

$$dG \leq 0. \quad (7.125)$$

Lorsqu'un système au contact d'une source de chaleur subit une transformation à température et à pression constantes (transformation isotherme et isobare), son enthalpie libre diminue. L'état d'équilibre est atteint lorsque G prend sa valeur minimale.

Dans les inégalités (7.122) et (7.125), les fonctions F et G jouent un rôle analogue à celui de l'énergie potentielle en mécanique. On sait que là l'équilibre est atteint lorsque l'énergie potentielle prend sa valeur minimale.

Finalement, il faut noter le fait que les inégalités (7.122) et (7.125) ne présentent un intérêt particulier que si le système dépend, en plus des variables d'état usuelles, T , V , P , d'autres variables ou paramètres indépendants telles que décrites à la fin de la section 7.5 (cf. notamment l'Éq. (7.94)). En effet, si F et G dépendaient uniquement de ces variables (en supposant que le nombre des molécules reste constant), l'identité thermodynamique impliquerait les formes différentielles (7.53) et (7.56), d'où on déduirait que lors des transformations précédentes dF et dG sont trivialement nulles. Ceci est dû au fait que dans ce cas, l'égalité des températures, à volumes constants, assure à elle seule l'équilibre entre les deux systèmes ; il en est de même, lorsqu'on a, à volumes variables, l'égalité des températures et des pressions (cf. Sect. 7.2).

Chapitre 8

Machines thermiques

8.1 Principe des machines thermiques

L'une des applications importantes de la thermodynamique classique est la construction de machines produisant un travail en utilisant de la chaleur. Toutefois, le mode de fonctionnement de ces machines, qui sont appelées *machines thermiques*, doit respecter le deuxième principe de la thermodynamique qui limite considérablement leurs possibilités de production et leur rendement.

Le principe de fonctionnement des machines thermiques est fondé sur l'inégalité de Carnot–Clausius que nous avons démontré dans le chapitre 7 [Éq. (7.110)]. Si un système (la machine) interagit successivement avec n sources de chaleur suivant une transformation cyclique, les quantités de chaleur reçues par le système doivent vérifier l'inégalité de Carnot–Clausius :

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0, \quad (8.1)$$

où Q_i est la quantité de chaleur reçue par cycle à partir de la i^{e} source de chaleur, dont la température est T_i . L'égalité est réalisée lors des transformations réversibles. Cette inégalité a souvent été utilisée au dix-neuvième siècle comme une formulation du deuxième principe de la thermodynamique, inspirée des travaux de Carnot.

Sur le plan historique, Clausius avait observé que, lors des transformations réversibles, la quantité $\delta Q/T$ avait les propriétés d'une différentielle totale ; en particulier, lors d'une transformation cyclique réversible son intégrale devrait s'annuler. Il déduisait alors l'existence d'une nouvelle fonction d'état, l'entropie, dont l'introduction allait révolutionner la

formulation de la thermodynamique classique.

On peut citer ici deux énoncés équivalents du deuxième principe dûs respectivement à Kelvin et à Clausius :

Énoncé de Kelvin : Il n'existe pas de processus dont le seul effet serait le transfert de la chaleur à partir d'une seule source de chaleur à un moteur fonctionnant de manière cyclique et produisant un travail équivalent en énergie.

Énoncé de Clausius : Il n'existe pas de processus dont le seul effet serait le transfert d'une quantité de chaleur d'une source froide à une source chaude.

On peut vérifier facilement la validité de l'énoncé de Kelvin à partir de l'inégalité (8.1). Supposons qu'un moteur interagisse d'une façon cyclique avec une seule source de chaleur. L'inégalité (8.1) contient maintenant un seul terme :

$$\frac{Q}{T} \leq 0, \quad (8.2)$$

ce qui signifie que

$$Q \leq 0. \quad (8.3)$$

La quantité de chaleur absorbée par le système étant négative, le système cède de la chaleur à la source de chaleur. D'autre part, la loi de conservation de l'énergie (premier principe de la thermodynamique) stipule :

$$\Delta U = W + Q = 0, \quad (8.4)$$

où le fait que $\Delta U = 0$ résulte de la nature cyclique de la transformation, l'énergie interne étant une fonction d'état. On déduit d'après l'inégalité (8.3) :

$$W = -Q \geq 0. \quad (8.5)$$

$W \geq 0$ signifie que le système reçoit du travail, donc il ne pourrait en fournir. Par conséquent, aucun moteur ne peut fonctionner en puisant de la chaleur à partir d'une seule source de chaleur et en fournissant un travail.

Il faut cependant noter ici le rôle joué par la nature cyclique du fonctionnement du moteur. Le deuxième principe de la thermodynamique n'interdit pas la production de travail non-cyclique à partir d'une seule source de chaleur. Ainsi, en chauffant l'eau et la vapeur d'eau d'une marmite, ou le gaz d'un récipient, on provoque une augmentation de la pression interne du système pouvant conduire au soulèvement d'un couvercle mobile.

En attachant des objets ou des poids au couvercle, on peut ainsi les soulever et produire un travail. Toutefois, celui-ci est produit une seule fois. Si on voulait répéter l'expérience pour soulever d'autres objets, il faudrait refroidir la marmite, donc la mettre au contact d'une source froide, qui serait ici le milieu ambiant. C'est dans la nature répétitive du fonctionnement des moteurs que réside leur intérêt économique, d'où l'importance dans les applications pratiques de l'inégalité de Carnot–Clausius.

Concernant l'énoncé de Clausius du deuxième principe de la thermodynamique, nous avons déjà noté, dans le chapitre 1, Sects. 1.6 et 1.7, d'après les propriétés des phénomènes du rayonnement et des collisions, que les transferts d'énergie s'effectuaient des particules les plus énergétiques aux particules les moins énergétiques. Ceci se traduit, au niveau macroscopique, par des transferts d'énergie des systèmes chauds vers les systèmes froids (voir aussi Ch. 7, Sect. 7.2). L'énoncé de Clausius n'est donc qu'une formulation particulière de cette propriété. Toutefois, on peut vérifier sa validité directement à partir de l'inégalité (8.1). Considérons une machine thermique interagissant avec deux sources de chaleur, l'une froide, avec une température T_1 , l'autre chaude, avec une température T_2 ($T_1 < T_2$). Supposons que le seul effet de cette interaction soit un transfert d'énergie thermique de la source froide vers la source chaude. Dans ce cas, la machine reçoit de la source froide la quantité de chaleur Q_1 par cycle, avec $Q_1 > 0$. Elle transfère ensuite cette énergie à la source chaude. On a alors

$$Q_2 = -Q_1 < 0. \quad (8.6)$$

L'inégalité (8.1) s'écrit :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (8.7)$$

En éliminant, d'après l'Éq. (8.6), Q_1 en fonction de Q_2 , on trouve :

$$\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)Q_2 \leq 0. \quad (8.8)$$

Or, cette inégalité ne peut être satisfaite, car $Q_2 < 0$ [Éq. (8.6)] et $T_1 < T_2$. Le fonctionnement envisagé n'est donc pas réalisable.

En résumé, l'inégalité de Carnot–Clausius stipule qu'une machine thermique fonctionnant comme un moteur (producteur de travail) doit entrer en contact avec au moins une source chaude et une source froide, recevant de la chaleur de la source chaude et cédant de la chaleur à la source froide. Le nombre des sources de chaleur peut être plus élevé, et peut même être représenté par un continuum de sources ; dans ce cas il faut pouvoir séparer

l'ensemble des sources en deux catégories, la première rassemblant les sources chaudes et la seconde rassemblant les sources froides.

8.2 Cycle de Carnot

Le cycle de Carnot représente le cycle le plus simple qu'on puisse envisager pour permettre le fonctionnement d'un moteur. On considère ici une machine thermique fonctionnant réversiblement entre deux sources de chaleur, de températures respectives T_1 et T_2 , avec $T_1 < T_2$. A cause de la réversibilité de la transformation, l'inégalité (8.7) devient une égalité :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (8.9)$$

Le système (la machine) reçoit la quantité de chaleur Q_2 à partir de la source chaude, dont la température est T_2 . L'échange de chaleur entre le système et la source de chaleur se faisant réversiblement, tous les deux sont en équilibre thermique mutuel à la température T_2 . La transformation considérée est donc isotherme. De même, le système cède la quantité de chaleur $-Q_1$ à la source froide, restant pendant l'échange de chaleur en équilibre thermique avec elle à la température T_1 . La transformation considérée est donc aussi isotherme. Les deux transformations isothermes précédentes sont reliées entre elles par deux transformations adiabatiques (pas d'échange de chaleur). Ainsi, après avoir reçu la quantité de chaleur Q_2 de la source chaude, le système est isolé et subit alors une détente (expansion volumique) adiabatique, qui a pour effet une diminution de sa température. La détente est ajustée de telle sorte que la température finale soit T_1 , température de la source froide. Le système est mis alors en contact avec la source froide, à laquelle elle cède la quantité de chaleur $-Q_1$ (ou en reçoit Q_1). A la fin de l'opération le système est de nouveau isolé et subit une compression adiabatique, qui a pour effet une augmentation de sa température. L'opération s'arrête lorsque la température atteint la valeur T_2 , température de la source chaude. Le système est alors mis en contact avec la source chaude et le cycle précédnet recommence. Ce cycle est représenté dans le diagramme de Clapeyron (figure 8.1) par deux courbes isothermes (AB et CD) et deux courbes adiabatiques (BC et DA). (Pour la comparaison entre les pentes des courbes isothermes et adiabatiques voir Sect. 6.5.)

Le travail reçu par le système par cycle, est égal, d'après les résultats (6.6) et (6.40),

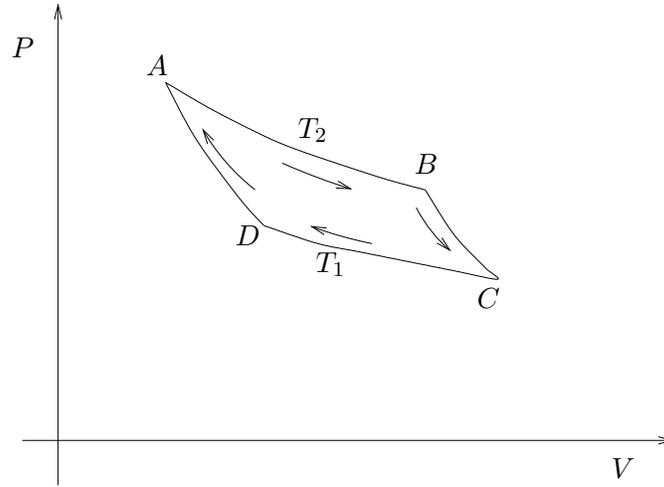


FIG. 8.1 – Cycle de Carnot.

à l'opposée de l'aire algébrique de la surface délimitée par le chemin emprunté $ABCD$:

$$W = (W)_{ABCD} = -\text{Aire}(ABCD). \quad (8.10)$$

Le chemin étant décrit dans le sens négatif (opposé au sens trigonométrique), l'aire de la surface ($ABCD$) est positive, par conséquent $W < 0$; le travail reçu étant négatif, le système effectue un travail. Le sens de parcours précédent est appelé aussi *sens moteur*. Il est évident que si le parcours était effectué dans le sens positif (sens trigonométrique), le travail reçu serait positif. La machine ne fonctionne plus dans ce cas comme un moteur (producteur de travail).

La variation de l'énergie interne par cycle étant nulle, nous avons comme équation de conservation de l'énergie l'équation suivante :

$$(\Delta U)_{ABCD} = (Q)_{ABCD} + W = 0. \quad (8.11)$$

La quantité de chaleur reçue par le système par cycle peut être décomposée en plusieurs parties suivant les diverses branches du cycle :

$$(Q)_{ABCD} = (Q)_{AB} + (Q)_{BC} + (Q)_{CD} + (Q)_{DA}. \quad (8.12)$$

Or, le long de BC et de DA la transformation étant adiabatique, on a :

$$(Q)_{BC} = (Q)_{DA} = 0. \quad (8.13)$$

Sur les branches isothermes on a les identifications

$$(Q)_{AB} = Q_2, \quad (Q)_{CD} = Q_1. \quad (8.14)$$

L'Éq. (8.11) devient :

$$W + Q_1 + Q_2 = 0. \quad (8.15)$$

On définit le *rendement* de la machine par le rapport du travail effectué par la machine à la quantité de chaleur reçue à partir de la source chaude. Il faut noter que les deux sources de chaleur sont des systèmes indépendants et la quantité de chaleur cédée à la source froide n'est pas récupérée en général par la source chaude ; il s'agit souvent de gaz émis dans l'atmosphère ou de la chaleur cédée à une rivière qui passe, etc. ; c'est donc de l'énergie perdue. Le travail effectué par la machine en valeur absolue étant $-W$ et la quantité de chaleur reçue à partir de la source chaude étant Q_2 , le rendement, noté r , s'écrit :

$$r = \frac{-W}{Q_2}. \quad (8.16)$$

En éliminant W à partir de l'équation de conservation de l'énergie (8.15), on obtient :

$$r = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2}. \quad (8.17)$$

D'autre part, les deux quantités de chaleur Q_1 et Q_2 sont reliées l'une à l'autre par l'égalité de Carnot–Clausius (8.9), ce qui nous permet de les éliminer en fonction des températures des sources de chaleur :

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2}, \quad (8.18)$$

d'où :

$$r = 1 - \frac{T_1}{T_2}. \quad (8.19)$$

T_2 étant supérieure à T_1 , on vérifie que

$$0 < r < 1. \quad (8.20)$$

Ce rendement est le rendement théorique idéal qu'une machine thermique aurait si elle utilisait le cycle de Carnot réversible. Nous n'avons pas tenu compte ici des pertes éventuelles provenant de la réalisation technique de la machine, comme les pertes par frottement, dissipation, fuites, irréversibilité, etc.. En général, le rendement effectif de la machine sera divisé par un facteur d'ordre deux.

Si le cycle est réalisé d'une façon irréversible, il faut utiliser, à la place de l'égalité (8.9), l'inégalité (8.7) ; dans ce cas, on obtient

$$\frac{Q_1}{Q_2} \leq -\frac{T_1}{T_2}, \quad (8.21)$$

la division par $Q_2 > 0$ ne changeant pas le sens de l'inégalité. D'après l'Éq. (8.17), le rendement vérifiera l'inégalité suivante :

$$r \leq 1 - \frac{T_1}{T_2}. \quad (8.22)$$

A titre d'exemple, si $T_1 = 300$ K (température ambiante) et $T_2 = 600$ K, on obtient, d'après l'inégalité (8.22), $r \leq 0,5$. Des pertes supplémentaires en rendement peuvent aussi provenir d'une transformation ultérieure du travail fourni en électricité. Le rendement effectif de la machine ne dépassera pas la moitié du chiffre obtenu. D'après le résultat (8.19), on voit que le rendement augmente lorsque l'écart de température entre la source chaude et la source froide augmente. Mais ici, des questions de réalisation technique limitent les possibilités d'une augmentation arbitraire de l'écart de température.

Comparé à d'autres cycles, le cycle de Carnot est celui qui donne, sur le plan théorique, le meilleur rendement. C'est pourquoi, quelle que soit la machine à construire, on peut considérer le rendement de Carnot (8.19) comme un rendement de référence qu'on ne pourra de toute façon dépasser. Malgré son avantage théorique, le cycle de Carnot peut ne pas être toujours le mieux adapté sur le plan technique. Ainsi, dans les moteurs à explosion, utilisés dans les voitures, la température maximale atteinte par l'explosion d'un gaz combustible à partir d'une étincelle est de l'ordre de quelques milliers de degrés. Il serait extrêmement difficile de maintenir en permanence dans la voiture une source chaude à cette température. C'est pourquoi, le cycle utilisé par les moteurs à explosion est composé de deux transformations adiabatiques et de deux transformations isochores (à volume constant). Dans ce cas, la température maximale est atteinte pendant une fraction de seconde à la fin de l'explosion du gaz combustible dans une enceinte à volume constant.

Généralement, c'est le contact avec la source froide qui est à l'origine des méfaits écologiques des machines thermiques. L'utilisation de l'air atmosphérique comme source froide a pour conséquence le rejet des gaz brûlés dans la machine (voitures, usines) dans l'air environnant. Dans les centrales nucléaires, on utilise comme source froide une rivière. La quantité de chaleur cédée à la rivière peut faire augmenter sa température, suivant le

cas, de quelques dixièmes de degrés à quelques degrés. Cette élévation de température, apparemment minime, peut avoir des effets néfastes sur la vie des espèces aquatiques animales et végétales.

8.3 Machines frigorifiques et pompes à chaleur

Les machines thermiques peuvent aussi être utilisées pour refroidir ou chauffer une pièce. Dans ce cas, la machine reçoit du travail du milieu extérieur, généralement sous forme électrique, et l'utilise ensuite pour le refroidissement ou le chauffage de la pièce. Il est évident qu'ici le cycle doit être décrit dans le sens positif (sens trigonométrique) afin que le travail reçu soit positif (voir figure 6.7 et Éq. (6.40)).

Sur le plan technique, pour produire des écarts sensibles de température sans pour autant avoir recours à des chaudières, on utilise les propriétés de changement de phase des substances : les gaz, en se liquéfiant, dégagent de la chaleur et les liquides, en s'évaporant, absorbent de la chaleur (cf. Ch. 7, Sect. 7.5). Ainsi, la liquéfaction d'un gaz dans une source chaude cède de la chaleur à la source chaude, tandis que l'évaporation d'un liquide dans une source froide absorbe de la chaleur de la source froide. Le cycle utilisé peut être décrit schématiquement de la façon suivante. Un gaz est fortement comprimé dans un compresseur. Il est ensuite envoyé vers un condenseur, qui joue aussi le rôle d'une source chaude, où il est liquéfié ; la chaleur dégagée par la liquéfaction est absorbée par la source chaude. Le liquide est alors envoyé vers un vaporiseur, qui joue aussi le rôle d'une source froide, où il est vaporisé. En s'évaporant, il absorbe de la chaleur à la source froide. Finalement, le gaz résultant est renvoyé au compresseur et le cycle recommence. Celui-ci est représenté sur la figure 8.2.

Suivant l'emplacement de la source froide ou de la source chaude, la machine fonctionne comme un système refroidissant ou chauffant. Ainsi, si on veut refroidir un réfrigérateur ou une pièce, on place la source froide à l'intérieur du réfrigérateur ou de la pièce et la source chaude à l'extérieur. Si on veut chauffer une pièce, la source chaude est placée à l'intérieur de la pièce et la source froide à l'extérieur. Le fonctionnement de la machine pendant un temps suffisamment long conduit à l'abaissement de la température de la source froide dans le premier cas, et donc par répercussion du réfrigérateur ou de la pièce, et à l'élévation de la température de la source chaude dans le deuxième cas et donc de la

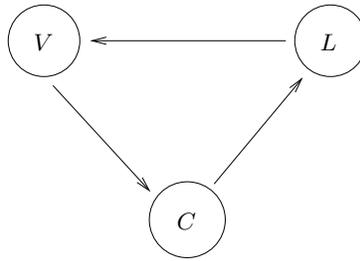


FIG. 8.2 – Cycle emprunté pour le refroidissement et le chauffage. C : compression ; L : liquéfaction (source chaude) ; V : vaporisation (source froide).

pièce.

Le fait que les températures des sources de chaleur subissent des variations n'est pas en contradiction avec leur propriété généralement admise d'avoir une température presque constante (cf. Ch. 7, Sect. 7.6). Cette dernière propriété reste valable pendant des intervalles de temps assez courts, notamment pendant la période d'un cycle effectué par la machine thermique. Lorsque le contact de la source de chaleur avec d'autres systèmes dure longtemps, la quantité de chaleur échangée peut atteindre des valeurs suffisamment grandes pour pouvoir influencer sur la valeur de la température de la source. On peut ainsi considérer dans ces situations la température de la source de chaleur comme une fonction lentement variable au cours du temps, les variations correspondantes étant négligeables par cycle.

Sur le plan du principe de fonctionnement, nous avons vu que les machines utilisées pour refroidissement ou chauffage prélèvent de la chaleur à une source froide et cèdent de la chaleur à une source chaude. Apparemment ce mécanisme semble être en contradiction avec l'énoncé de Clausius du deuxième principe de la thermodynamique (Sect. 8.1). En fait, ce qui permet d'éviter la contradiction est la présence du travail reçu du milieu extérieur : on doit fournir un travail à la machine pour réaliser le transfert d'énergie de la source froide à la source chaude.

Dans le cas des machines frigorifiques, on définit le *coefficient d'efficacité* ou de *performance* comme le rapport de la quantité de chaleur enlevée à la source froide au travail fourni à la machine :

$$\eta = \frac{Q_1}{W}. \quad (8.23)$$

D'après la loi de conservation de l'énergie (8.15) on obtient :

$$\eta = -\frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = -\frac{1}{1 + \frac{Q_2}{Q_1}}. \quad (8.24)$$

En supposant que les transformations soient réversibles, on peut utiliser l'égalité de Carnot–Clausius (8.9); on obtient :

$$\eta = \frac{T_1}{T_2 - T_1}. \quad (8.25)$$

Pour un réfrigérateur, on peut avoir les valeurs suivantes pour les températures : $T_2 = 300$ K (température ambiante), $T_1 = 265$ K. On trouve $\eta = 7,5$. Généralement, le coefficient d'efficacité est un nombre supérieur à 1, mais sa signification ne devrait pas être confondue avec celle du rendement des moteurs. Le coefficient d'efficacité peut même tendre vers l'infini si W tend vers zéro (travail fourni pratiquement nul); mais dans ce cas, la quantité absolue de chaleur enlevée à la source froide reste très faible et l'abaissement correspondant de température est minime. En fait, les comparaisons entre diverses machines devraient se faire à températures T_1 et T_2 fixes, la machine la plus rentable étant celle possédant le coefficient d'efficacité le plus élevé.

Dans le cas des pompes à chaleur, le coefficient d'efficacité ou de performance est défini comme le rapport de la quantité de chaleur cédée à la source chaude au travail fourni à la machine :

$$\eta = \frac{-Q_2}{W}. \quad (8.26)$$

En utilisant la loi de conservation de l'énergie (8.15), on obtient :

$$\eta = \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} = \frac{1}{1 + \frac{Q_1}{Q_2}}. \quad (8.27)$$

En supposant que les transformations soient réversibles, on peut utiliser l'égalité de Carnot–Clausius (8.9); on obtient :

$$\eta = \frac{T_2}{T_2 - T_1}. \quad (8.28)$$

Si, par exemple, la pompe à chaleur chauffe une pièce en ramenant sa température de 273 K (température extérieure) à 293 K, son coefficient d'efficacité sera $\eta = 14,5$. Il est utile de comparer le coefficient d'efficacité d'une pompe à chaleur à celui d'un radiateur électrique. Ce dernier transforme, dans le meilleur des cas, le travail reçu sous forme

électrique en une égale quantité de chaleur. Son coefficient d'efficacité est donc 1. La pompe à chaleur est ainsi une dizaine de fois plus économique sur le plan du fonctionnement qu'un radiateur électrique (elle produit une quantité de chaleur supérieure au travail reçu). Toutefois, pour évaluer sa rentabilité globale on doit aussi tenir compte du coût de sa construction qui est beaucoup plus élevé que celle d'un radiateur électrique.

Remarquons aussi que, contrairement au cas des moteurs, le cycle de Carnot n'est pas nécessairement le plus efficace dans le cas des machines frigorifiques et des pompes à chaleur. D'autres types de cycles peuvent avoir une efficacité meilleure.