2021-2022 LU3PY103



# Cours de Thermodynamique

Éric Brunet <sup>1</sup> et Lionel Forêt <sup>2</sup>

avec d'importants emprunts à un autre poly rédigé par Éric Brunet, Thierry Hocquet $^3$  et Xavier Leyronas $^4$ 

Équipe enseignante 2021-2022 :

Romain Bernard<sup>5</sup> (TD mono 3), Adrien Bouscal<sup>6</sup> (TD mono 4), Éric Brunet<sup>1</sup> (cours mono), Axel Buguin<sup>7</sup> (TD mono 1), Malik Chami<sup>8</sup> (PAD), Matthieu Delbecq<sup>9</sup> (TD maj 2), Lionel Forêt<sup>2</sup> (cours maj), Thierry Fouchet<sup>10</sup> (TD maj 1), Fabien Gerbal<sup>11</sup> (TD maj 4), Jules Grucker<sup>12</sup> (TD mono 2), Philippe Sindzingre<sup>13</sup> (TD maj 3)

22avril2022

Une théorie est d'autant plus admirable que ses fondements sont simples, qu'elle se rapporte à des domaines variés et que son domaine d'application est étendu. En ce sens, la thermodynamique classique m'impressionne beaucoup. C'est la seule théorie physique de portée universelle dont je suis convaincu que, tant qu'on s'en tient à son champ d'application, elle ne sera jamais remise en cause. Albert Einstein, 1949, Notes for an Autobiography La thermodynamique est une discipline étrange. La première fois que vous la découvrez, vous ne comprenez rien. La deuxième fois, vous pensez que vous comprenez, sauf un ou deux points. La troisième fois, vous savez que vous ne comprenez plus rien, mais à ce niveau vous êtes tellement habitué que ça ne vous dérange plus. attribué à Arnold Sommerfeld, vers 1940

 $<sup>1. \</sup> email: \verb"eric.brunet@sorbonne-universite.fr"$ 

<sup>2.</sup> email:lionel.foret@sorbonne-universite.fr

<sup>3.</sup> email : thierry.hocquet@sorbonne-universite.fr

<sup>4.</sup> email: xavier.leyronas@sorbonne-universite.fr

<sup>5.</sup> email: Romain.Bernard@sorbonne-universite.fr

<sup>6.</sup> email: Adrien.Bouscal@sorbonne-universite.fr

<sup>7.</sup> email: axel.buguin@sorbonne-universite.fr

<sup>8.</sup> email:malik.chami@sorbonne-universite.fr

<sup>9.</sup> email: matthieu.delbecq@sorbonne-universite.fr

 $<sup>10. \</sup> email: {\tt thierry.fouchet@sorbonne-universite.fr}$ 

 $<sup>11. \</sup> email: {\tt fabien.gerbal@sorbonne-universite.fr}$ 

 $<sup>12. \</sup> email: \verb"jules.grucker@sorbonne-universite.fr"$ 

 $<sup>13. \</sup> email: {\tt philippe.sindzingre@sorbonne-universite.fr}$ 

# Table des matières

	Ava	nt proj	pos et bibliographie	7
1	Rap	pels d	u L1 et du L2	9
	1.1	Systèn	nes de la thermodynamique et variables d'état	9
		1.1.1	Grandeurs	9
		1.1.2	Définir de quoi on parle	10
		1.1.3	Quelques quantités	11
		1.1.4	Modèles de gaz	12
	1.2	Transf	ormations	12
		1.2.1	Types de transformation	12
		1.2.2	Le premier principe	13
		1.2.3	Travail des forces extérieures	14
		1.2.4	Échanges thermiques	14
		1.2.5	Diagrammes pression-volume	15
	1.3	Différe	ents types d'échanges thermiques	16
		1.3.1	La conduction	16
		1.3.2	La convection	16
		1.3.3	Le rayonnement	17
	1.4	Flèche	du temps et entropie statistique	17
	1.5	Entrop	pie et thermodynamique	17
	1.6	Machi	nes thermiques	17
	1.7	Transi	tions de phases d'un corps pur	18
		1.7.1	Le diagramme de phases	18
		1.7.2	Diagrammes isothermes	19
		1.7.3	Enthalpie de changement d'état	21
		1.7.4	Formule de Clapeyron	22
າ	Fne	omblo	microcononique et entrepie	ევ
4	2.1	Introd	uction à la physique statistique	<b>⊿</b> J 23
	2.1	2 1 1	Notion de microétat	20 22
		2.1.1 9.1.9	L'approche probabiliste	$\frac{20}{24}$
		2.1.2 2.1.2	Statistiques microcanonique et canonique	$\frac{24}{25}$
	$\mathcal{O}\mathcal{O}$	2.1.0 Postul	at de la physique statistique	$\frac{20}{25}$
	4.4 2.2	Caz d	ar de la physique statistique	⊿0 26
	4.0	931	Calcul du nombre de microétats	20 26
		⊿.J.1 ЭЗЭ	Movennes d'abservables	$\frac{20}{27}$
		2.9.2		41

		2.3.3	Probabilité du microétat d'une partie du système
		2.3.4	Probabilité d'une variable interne macroscopique
		2.3.5	Comportement moyen et fluctuations d'une variable interne macrosco-
			pique
		2.3.6	Évolution irréversible d'une variable interne macroscopique
	2.4	Fluctu	ations et irréversibilité
	2.5	Entrop	pie
		2.5.1	Définition et exemple
		2.5.2	Propriété de l'entropie
		2.5.3	Équilibre thermique et température
		2.5.4	Équilibre mécanique et pression
		2.5.5	Potentiel chimique
		2.5.6	Résumé des conditions d'équilibre
	2.6	Identit	té thermodynamique
		2.6.1	Cas d'un fluide simple
		2.6.2	Identité thermodynamique généralisée
		2.6.3	Entropie et chaleur
	2.7	Utilisa	ation pratique de la statistique microcanonique
		2.7.1	Le système à deux niveaux
3	Fon	ctions	thermodynamiques
_	3.1	Réserv	voirs : thermostat. pressostat
	3.2	Équili	bre d'un système en contact avec un réservoir
		3.2.1	Variation d'entropie du réservoir
		3.2.2	Inégalité de Clausius
		3.2.3	Potentiels thermodynamiques
		3.2.4	Énergie libre et enthalpie libre
		3.2.5	Exemple d'utilisation du potentiel thermodynamique
	3.3	Les for	nctions thermodynamiques
		3.3.1	Présentation
		3.3.2	Variables naturelles et dérivées premières des fonctions thermodyna-
			miques
		3.3.3	Relations de Maxwell et dérivées secondes des fonctions thermodyna-
			miques
		3.3.4	Extensivité et additivité
		3.3.5	Généralisations
	3.4	Coeffic	cients calorimétriques et thermoélastiques
		3.4.1	Définitions des coefficients calorimétriques
		3.4.2	Relations de Clapeyron
		3.4.3	Définitions des coefficients thermoélastiques
		3.4.4	Relations entre les coefficients
		3.4.5	Les inégalités thermodynamiques
	3.5	Pour a	aller plus loin : la transformation de Legendre
			Λ
			4

4	Phy	vsique	statistique canonique	<b>65</b>
	4.1	L'ense	mble canonique	65
		4.1.1	Position du problème	65
		4.1.2	Le facteur de Boltzmann	66
	4.2	Applic	cations	66
		4.2.1	Le système à deux niveaux	66
		4.2.2	Système constitué de $N$ particules à deux niveaux	67
		4.2.3	Limites haute et basse température, états gelés	68
		4.2.4	Systèmes classiques et variables continues	69
		4.2.5	Théorie cinétique des gaz	71
		4.2.6	Équipartition de l'énergie	71
	4.3	Démo	nstration de $(4.1)$	72
5	La t	fonctio	on de partition	75
-	5.1	Distril	bution de l'énergie d'un système	76
	0	5.1.1	Énergie movenne	76
		5.1.2	Variance et écart-type	77
		5.1.3	Fluctuations de l'énergie	77
		5.1.4	Distribution de l'énergie	78
	5.2	Liens	avec les fonctions thermodynamiques	80
	0	5.2.1	L'énergie libre	80
		5.2.2	L'entropie, la pression, le potentiel chimique	81
	5.3	Factor	risation de Z en l'absence d'interactions $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	82
		5.3.1	Un premier exemple dans le cas discernable	82
		5.3.2	Le cas général pour des particules discernables	83
		5.3.3	Le cas des particules indiscernables	84
		5.3.4	La factorisation de $Z$	85
	5.4	Exemi	ple : assemblée de $N$ oscillateurs harmoniques $\ldots$	86
	5.5	La lim	nite classique	87
	5.6	Résun	né	87
6	The	rmody	vnamique des gaz atomiques et moléculaires	89
Ū	6.1	Factor	risation de z	90
	6.2	Contri	ibution des termes de translation	91
	0.2	621	La densité d'états en impulsion	91
		6.2.1	Longueur d'onde thermique de de Broglie	92
	6.3	La vit	pration la rotation et les autres termes	93
	0.0	631	Contribution des termes de vibration	93
		6.3.2	Contribution des termes de visitation	94
		6.3.3	Les autres termes et un bilan	95
	64	La car	pacité thermique du gaz parfait	96
	0.1	6.4.1	Le gaz monoatomique	96
		6.4.2	Le gaz diatomique	97
		··	Our second secon	0.

<b>7</b>	Gaz	de photons, rayonnement du corps noir	99
	7.1	Énergie électromagnétique contenue dans un four	99
		7.1.1 Le gaz de photons $\ldots$	99
		7.1.2 États d'un photon $\ldots \ldots \ldots$	00
		7.1.3 États propres du système	00
		7.1.4 Calcul de la fonction de partition	01
		7.1.5 Le taux d'occupation $\ldots \ldots \ldots$	02
		7.1.6 L'énergie dans l'enceinte $\ldots \ldots \ldots$	03
		7.1.7 L'énergie dans l'ence inte à une longueur d'onde donnée $\hdots$ 1	04
	7.2	Le rayonnement du corps noir	04
		7.2.1 Rayonnement spontané de la matière	04
		7.2.2 Calcul de l'énergie absorbée par une surface	05
		7.2.3 Puissance surfacique émise	05
		7.2.4 Lois du déplacement de Wien	07
8	Mél	anges binaires et phases 10	09
	8.1	Corps pur sous plusieurs phases	10
	8.2	Mélanges binaires sous une seule phase	11
		8.2.1 Mélange de deux gaz parfaits, mélange idéal	11
		8.2.2 Mélange dilué	13
	8.3	La règle des phases	16
	8.4	Diagramme de phases d'un mélange binaire	18
	8.5	Taux d'humidité, évaporation, ébullition	21
		8.5.1 L'évaporation $\ldots \ldots \ldots$	21
		8.5.2 L'ébullition $\ldots \ldots \ldots$	22
$\mathbf{A}$	Con	npléments mathématiques 12	25
	A.1	Dérivation des fonctions de plusieurs variables	25
		A.1.1 Dérivées partielles et différentielle	25
		A.1.2 Dérivation des fonctions composées	25
		A.1.3 Relations entre les dérivées de grandeurs liées	26
	A.2	La formule de Stirling	27
	A.3	Largeur d'une distribution gaussienne	28

# Avant propos et bibliographie

La thermodynamique est une branche de la physique qui étudie les systèmes **macroscopiques** (c'est-à-dire constitués d'un grand nombre de particules) dans le cadre d'une approche énergétique. C'est une théorie qui s'applique à de nombreux systèmes et qui permet d'établir des relations très générales entre les coefficients décrivant les états de la matière.

La physique statistique donne une interprétation **microscopique** aux quantités étudiées en thermodynamique. Dans les cas simples, les postulats de la physique statistique permettent de retrouver, comprendre et interpréter les lois de la thermodynamique.

Ces notes de cours s'adressent à des étudiants ayant déjà de solides notions de thermodynamique, et plus spécifiquement qui ont suivi en L2 le cours de thermodynamique de Sorbonne Université. Le premier chapitre de ce document rappelle rapidement toutes les notions supposées connues. Le chapitre 2 expose les bases de la physique statistique pour un système isolé, c'est-à-dire la physique statistique microcanonique, et donne une interprétation microscopique à l'entropie. Les propriétés de l'entropie sont revues en détail. Dans le chapitre 3, on introduit les potentiels thermodynamiques, et on montre comment les utiliser pour établir des relations entre les différentes propriétés des systèmes. Les chapitres 4 et 5 traitent de la physique statistique canonique, en contact avec un thermostat. Les chapitres 6 et 7 sont des applications de la physique statistique aux gaz diatomiques et aux gaz de photons. Enfin, le chapitre 8 clôt ce cours par un retour à la thermodynamique, où l'on étudie les propriétés des mélanges sous une ou plusieurs phases. Quelques points mathématiques sont expliqué dans l'appendice A.

# Bibliographie sommaire

- Lhuillier et Rous Introduction à la thermodynamique, Dunod (1996) Livre concis, idéal pour revoir les notions de base de la thermodynamique
- Jancovici, *Thermodynamique et physique statistique*, Nathan (1999) Un autre livre concis, qui aborde également la physique statistique
- Simon, *Énergie et entropie*, Armand Colin (1979) Une référence pour approfondir les concepts et les bases de la description microscopique
- Diu, Guthmann, Lederer et Roulet, *Thermodynamique*, Hermann (2007) Ouvrage de référence, très épais, très complet. Contient de nombreux compléments et suppléments.
- Landau et Lifshitz *Physique Statistique*, Ellipses (1994) Plus difficile (en deuxième lecture) : Un classique, indémodable, extrêmement concis!
- Callen *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, Wiley (1985) Livre en anglais, dont la lecture est hautement recommandée.
- Reif *Cours de Physique de Berkeley. Tome 5 : Physique Statistique*, Dunod (2000) Un autre classique, détaillé, avec des illustrations, dont vous apprécierez la lecture!
- Reif *Fundamentals of statistical and thermal physics*, Mc Graw-Hill (1964) Livre en anglais du même auteur que le précédent, plus avancé et rapide dans sa présentation.

# Chapitre 1

# Rappels du L1 et du L2

Ce chapitre ne sera pas traité en amphi, puisqu'il n'y a aucune nouvelle information. Il s'agit juste d'un rappel synthétique de toutes les notions déjà vues en L1 et en L2 qui ne seront pas revues dans le cours de L3.

Les notions déjà vues en L2 et revues en L3 sont la notion d'entropie, en physique statistique et en thermodynamique, chapitre 2.

# 1.1 Systèmes de la thermodynamique et variables d'état

## 1.1.1 Grandeurs

Plutôt que de raisonner sur le nombre N de particules, on introduit la notion de quantité de matière n, dont l'unité est la mole (mol). Une quantité n de matière correspond à un système avec N = nNA particules, avec NA la constante d'Avogadro :

$$\mathcal{N}_A = 6,022\,140\,76 \times 10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}.\tag{1.1}$$

Vous devez connaître cette valeur avec trois chiffres significatifs.<sup>1</sup>

- La température absolue s'exprime en kelvin (K). Il faut ajouter 273,15 à une température en degré celsius pour obtenir la température en kelvin, mais attention aux différences de température : si  $\Delta T = 20$ °C, alors  $\Delta T = 20$  K.
- La constante de Boltzmann  $k_{\rm B}$  et la constante des gaz parfaits R permettent de faire le lien entre température et énergie :

$$k_{\rm B} = 1,380\,649 \times 10^{-23} \,\,{\rm J/K}, \qquad R = \mathcal{N}_A \times k_{\rm B} \simeq 8,314\,463\,\,{\rm J/K/mol}.$$
 (1.2)

Ces constantes apparaissent aussi dans l'équation des gaz parfaits, et on utilise souvent  $nR = Nk_{\rm B}$ . Vous devez connaître ces valeurs avec trois chiffres significatifs.<sup>2</sup>

<sup>1.</sup> La valeur de  $\mathcal{N}_A$  est exacte; elle a été fixée par la 26<sup>e</sup> conférence du Bureau International des Poids et Mesures et est en application depuis le 20 mai 2019. Avec cette définition, la masse d'une mole de carbone 12 est, expérimentalement, 11,999 999 9958(36) g, voir https://physics.nist.gov/cgi-bin/ cuu/Value?mm12c. Avant le 20 mai 2019, la définition du nombre d'Avogadro était que la masse d'une mole de carbone 12 était exactement 12 g; avec l'ancienne définition, on avait, expérimentalement,  $\mathcal{N}_A = 6,022 \,140 \,758(62) \,10^{23} \,\mathrm{mol}^{-1}$ .

<sup>2.</sup> La valeur de  $k_{\rm B}$  est exacte; elle a été fixée par la 26<sup>e</sup> conférence du Bureau International des Poids et Mesures et est en application depuis le 20 mai 2019. Avoir fixé cette valeur permet alors de définir le Kelvin. Auparavant, on définissait le Kelvin en fixant le point triple de l'eau à 273,16°C, puis on en déduisait une valeur expérimentale de  $k_{\rm B}$ .

- L'unité de **pression** est le **pascal** (Pa). On utilise aussi 1 bar =  $10^5$  Pa et 1 atm = 1,013 bar.
- Un **angström** (Å) vaut 10<sup>-10</sup> m. Un atome commun ou une molécule simple mesure quelques angströms.
- Dans un solide ou un liquide, les distances typiques entre atomes ou molécules voisines sont de quelques angströms. Dans un gaz aux conditions de température et de pression usuelle, les distances typiques entre atomes ou molécules voisines sont de quelques nanomètres. Ces distances typiques peuvent être évaluées en prenant la racine cubique du volume par particule.

## 1.1.2 Définir de quoi on parle

- On étudie un **système** qui interagit avec l'**extérieur**; l'ensemble système+extérieur est l'**univers**.
- Un système donné peut être **ouvert** (s'il échange matière et énergie avec l'extérieur), **fermé** (s'il échange de l'énergie, mais pas de matière, avec l'extérieur) ou **isolé** (s'il n'échange ni matière, ni énergie avec l'extérieur).
- La paroi d'un système peut être **diatherme** si elle autorise les transferts thermiques ou **adiabatique** si elle ne les autorise pas, elle peut être mobile ou immobile, etc.
- Un système est à l'équilibre thermodynamique s'il est à l'équilibre mécanique, qu'il ne subit aucune évolution macroscopique, et qu'il n'y a aucun échange d'énergie ou de matière ou de quoi que ce soit entre le système et l'extérieur, ou entre deux parties du système.
- Un système à l'équilibre thermodynamique est entièrement décrit par la donnée d'un petit nombre de **variables d'état**, ou **fonctions d'état**. Une variable d'état ne dépend que de l'état du système à un instant donné : elle ne dépend pas de l'histoire du système, ni de son environnement (l'extérieur).
- Pour un corps simple sous une seule phase, trois variables suffisent, par exemple la quantité de matière n, le volume V et l'énergie interne U. Ou alors, la masse m, la température T et la pression p.
- Les variables d'état d'un système à l'équilibre thermodynamique sont reliées par des équations d'état.
- On dit qu'un système est dans un **état d'équilibre interne** si son état est suffisamment proche d'un état à l'équilibre thermodynamique pour qu'on puisse définir toutes les variables d'état et pour que toutes les équations d'état soient encore valides. (Par exemple, un café à 50°C dans une atmosphère à 20°C n'est pas à l'équilibre thermodynamique, mais on peut considérer qu'il est dans un état d'équilibre interne.)
- Certaines variables sont **extensives** et **additives** : elles sont proportionnelles à la taille du système, et la valeur du tout est la somme des valeurs des parties. Exemples : masse m, volume V, quantité de matière n, énergie interne U, entropie S, capacité thermique à volume constant  $C_V$ , capacité thermique à pression constante  $C_p$ , ...
- Certaines variables sont **intensives** : elles sont indépendantes de la taille du système. Exemples : pression p, température T, et n'importe quel rapport entre deux quantités extensives (masse volumique  $\rho = m/V$ , masse molaire M = m/n, volume molaire v = V/n, énergie molaire u = U/n, capacité thermique massique à volume constant  $c_V = C_V/m$ , etc.)

### 1.1.3 Quelques quantités

- Bien qu'un système à l'équilibre thermodynamique soit *macroscopiquement* au repos, les particules ont un mouvement *microscopique*, et donc une énergie cinétique. L'énergie interne U du système est la somme de cette énergie cinétique microscopique et de l'énergie d'interaction entre les particules.
- La température T d'un système est une fonction d'état telle que a) à l'équilibre thermodynamique, deux systèmes séparés par une paroi diatherme sont à la même température (c'est le « principe zéro » de la thermodynamique) et b) quand deux systèmes de températures différentes sont en contact thermique, l'énergie a tendance à s'écouler du corps le plus chaud vers le corps le plus froid.
- La température peut être définie par T = pV/(nR) pour un gaz très dilué (limite du gaz parfait). En calculant la pression cinétique du gaz parfait, c'est-à-dire la pression causée par tous les chocs des particules sur les parois, on montre que, pour un gaz parfait, l'énergie cinétique microscopique de translation<sup>3</sup>  $E_c$  est donnée par  $E_c = \frac{3}{2}nRT$ .
- En fait, pour n'importe quel système qui peut être décrit par la mécanique classique (pas seulement le gaz parfait), l'énergie cinétique de translation est  $E_c = \frac{3}{2}nRT$ . Cette propriété, dont on reparlera dans la section 4.2.5, est une définition possible de la température (comme une mesure de l'agitation thermique), mais elle ne fonctionne plus pour des systèmes fortement quantiques comme des électrons dans un métal.
- La bonne définition de la température, celle qui marche dans tous les cas, est celle donnée à partir de l'entropie par  $\frac{1}{T} = \frac{\partial U}{\partial S}|_{n,V}$ , voir le chapitre 2.
- La vitesse quadratique moyenne  $v_q$  est la vitesse telle que le système aurait l'énergie cinétique de translation  $E_c = \frac{3}{2}nRT$  si on supposait que les particules avaient toutes cette vitesse  $v_q$ . On trouve  $v_q = \sqrt{3k_{\rm B}T/m} = \sqrt{3RT/M}$  avec m la masse d'une particule et M sa masse molaire. Pour des molécules de  $N_2$  ou de  $O_2$  (les composants principaux de l'air) à température ambiante, on trouve  $v_q \simeq 500$  m/s.
- La pression est une quantité que l'on définit en mécanique des fluides; dans les cas simples (fluide au repos ou non-visqueux), la force exercée par un fluide sur une surface dS est perpendiculaire à dS, dirigée du fluide vers l'extérieur, et de norme pdS où p est la pression du fluide. Cette pression peut s'interpréter comme étant l'effet des chocs des particules sur la paroi dans le modèle du gaz parfait (pression cinétique). Pour un fluide qui n'est pas un gaz parfait, c'est un peu plus compliqué.
- Si deux fluides sont séparés par une paroi mobile ou déformable, cette paroi est à l'équilibre mécanique si le système est à l'équilibre thermodynamique. Dans les cas simples, cela implique que les deux fluides ont la même pression. (Ce résultat doit être adapté si la paroi est soumise à d'autres forces comme le poids, ou si elle est élastique.)
- Pour un fluide contenu dans un récipient avec une paroi mobile ou déformable (un piston, typiquement), on appelle  $p_{\text{ext}}$ la **pression extérieure**, qui est la pression que doit avoir le fluide pour que la paroi soit à l'équilibre mécanique. Cette pression est souvent (mais pas toujours) la pression qui règne à l'extérieur du système (la pression atmosphérique).



Si  $p_0$  est la pression atmosphérique et M la masse du piston, alors  $p_{\text{ext}} = p_0$  à gauche et  $p_{\text{ext}} = p_0 + Mg/S$  à droite.

<sup>3.</sup> L'énergie cinétique de translation d'une molécule est  $\frac{1}{2} \times (\text{masse totale}) \times (\text{vitesse du centre de masse})^2$ , à ne pas confondre avec l'énergie cinétique totale, donnée par la somme des énergies cinétiques des atomes composant la molécule. Pour une molécule rigide, l'énergie cinétique totale est l'énergie cinétique de translation plus l'énergie cinétique de rotation.

- L'entropie S est une fonction d'état. Pour un système isolé, l'entropie augmente si la transformation est irréversible et reste constante si la transformation est réversible.
- D'un point de vue microscopique, l'entropie d'un système isolé est donnée par  $S = k_B \ln \Omega$ , où  $\Omega$  est le nombre de **micro-états** compatibles avec l'état thermodynamique (macroscopique) du système.

## 1.1.4 Modèles de gaz

- Un gaz parfait est un modèle idéal de particules n'interagissant pas. Pour un gaz parfait, on a l'équation d'état pV = nRT, où R ≈ 8,31 J/mol/K est la constante des gaz parfaits et n la quantité de matière (en mole). On écrit aussi pV = Nk<sub>B</sub>T avec N le nombre de particules et k<sub>B</sub> ≈ 1,38 10<sup>-23</sup> J/K la constante de Boltzmann. On a Nk<sub>B</sub> = nR, et R = N<sub>A</sub>k<sub>B</sub>.
- Pour un gaz parfait monoatomique classique, on a  $U = E_c = \frac{3}{2}nRT$ . Pour un gaz parfait polyatomique, on a U = nu(T). (L'énergie interne molaire u ne dépend ni de n, ni de V.) Pour un gaz parfait diatomique aux températures usuelles, on a  $u(T) \approx \frac{5}{2}RT$ +Cste, qui se décompose en  $\frac{3}{2}RT$  d'énergie cinétique de translation par mole et RT + Cste d'énergie cinétique de translation. À plus haute température, l'énergie molaire évolue car la molécule se met à vibrer.
- Le gaz de van der Waals est un modèle de fluide qui peut décrire à la fois les états gazeux et liquide. Son équation d'état est  $(p + an^2/V^2)(V nb) = nRT$ . Ce modèle prend partiellement en compte les interactions entre molécules à travers deux paramètres, a et b. Le paramètre b caractérise la répulsion à très courte distance entre deux particules et a l'attraction entre ces particules à des distances intermédiaires.
- L'énergie interne molaire du gaz de van der Waals s'écrit  $u = u_{\rm GP}(T) an/V$ , où  $u_{\rm GP}(T)$  est l'énergie interne du gaz parfait correspondant.

# 1.2 Transformations

### **1.2.1** Types de transformation

- Une transformation d'un système thermodynamique est le passage (dû à des modifications de paramètres extérieurs) d'un état d'équilibre interne vers un autre état d'équilibre interne. La variation d'une variable d'état X lors d'une transformation est notée  $\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{initial}}$ . Pour une variation infinitésimale, cette variation sera plutôt notée dX.
- Une transformation est dite **quasistatique** si le système est à tout moment dans un état d'équilibre interne. (Par exemple, le café à 50°C qui refroidit subit une transformation quasistatique.) On peut décomposer une transformation quasistatique en une succession de transformations infinitésimales et écrire  $\Delta X = \int dX$ .
- Souvent, on considère des transformations quasistatiques où l'on suppose en plus que toutes les parties du systèmes sont à tout moment à l'équilibre mécanique. En particulier, quand le système est un fluide fermé par un piston, on doit avoir  $p = p_{\text{ext}}$  à tout moment pour une transformation de ce type.
- Une transformation **réversible** est une transformation telle que le système est à tout instant à l'équilibre, de manière interne et avec l'extérieur. Par exemple, la fusion de la

glace dans un environnement à 0°C est une transformation réversible. Toute transformation réversible est quasistatique, la réciproque n'est pas vraie. Si une transformation est réversible, alors la transformation inverse (en échangeant les états initial et final) est également une transformation réversible possible. Ainsi, la solidification de l'eau liquide dans un environnement à 0°C est une transformation réversible possible.

- Une transformation est
  - monobare si la pression extérieure est constante.
  - isobare si la pression du système est constante et égale à la pression extérieure.
  - monotherme si la température extérieure est constante.
  - isotherme si la température du système est constante et égale à la température extérieure.
  - isochore si le volume du système est constant.
  - adiabatique si le système n'échange pas de chaleur avec l'extérieur.
- Une transformation telle que le volume diminue est une **compression**. Une transformation telle que le volume augmente est une **détente**.
- Lors d'une transformation quasistatique, adiabatique, avec  $p = p_{ext}$ , pour un gaz parfait, on a les **lois de Laplace**

$$pV^{\gamma} = \text{cste}, \qquad p^{1-\gamma}T^{\gamma} = \text{cste}, \qquad TV^{\gamma-1} = \text{cste},$$
(1.3)

où  $\gamma = c_p/c_V$  est l'indice adiabatique.

- Un **thermostat** est un dispositif dont la température est constante, quelle que soit la chaleur échangée. Un système qui n'est en contact thermique qu'avec un thermostat subit des transformations monothermes.
- Un **pressostat** est un dispositif dont la pression est constante. Un système dont toutes les parois mobiles donnent sur un pressostat donné subit des transformations monobares.
- On considère souvent que l'atmosphère joue le rôle de thermostat et de pressostat.

## 1.2.2 Le premier principe

- Le travail reçu par un système lors d'une transformation, noté W ou  $W_{\text{initial}\to\text{final}}$ , est la quantité d'énergie transférée de l'extérieur vers le système par l'intermédiaire de forces (extérieures) macroscopiques. Pour une transformation infinitésimale, on le note  $\delta W$ .
- Lors d'une transformation, un système thermodynamique peut également recevoir de l'énergie sous la forme de **chaleur**, ou **échange thermique**. La chaleur reçue est notée Q ou  $Q_{\text{initial}\to\text{final}}$ . Pour une transformation infinitésimale, on le note  $\delta Q$ . Ces échanges thermiques se font indépendamment du travail de forces extérieures macroscopiques.
- On note toujours W,  $\delta W$ , Q et  $\delta Q$  pour le travail ou la chaleur **reçu**. (Et donc, lorsqu'un système est un moteur qui fournit du travail à l'extérieur, le travail reçu W est négatif.) Le travail ou la chaleur *fourni* par le système est bien évidemment -W,  $-\delta W$ , -Q ou  $-\delta Q$ .
- Le travail et la chaleur ne sont pas des fonctions d'état (des propriétés du système), mais des propriétés de la transformation. En particulier, on ne peut pas parler du travail d'un système, ou de la variation ΔQ ou dQ de la chaleur. Le travail et la chaleur dépendent de toute la transformation (le « chemin suivi »), et pas seulement des états initial et final.

• Lors d'une transformation, la variation d'énergie totale du système est égale à l'énergie reçue; c'est le **premier principe** :

$$\Delta E_{\text{totale}} = W + Q. \tag{1.4}$$

L'énergie totale du système comprend son énergie cinétique macroscopique  $E_{\text{c-macro}}$ , son énergie potentielle macroscopique  $E_{\text{p-macro}}$ , et son énergie interne U.

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{c-macro}} + E_{\text{p-macro}} + U. \tag{1.5}$$

Dans la plupart des cas, on considère des systèmes immobiles :  $E_{\text{c-macro}}$  et  $E_{\text{p-macro}}$  sont nuls ou constants, et le premier principe s'écrit

$$\Delta U = W + Q, \tag{1.6}$$

ou, de manière infinitésimale,

$$\mathrm{d}U = \delta W + \delta Q. \tag{1.7}$$

### 1.2.3 Travail des forces extérieures

• Dans un fluide, le **travail des forces de pression** lors d'une transformation infinitésimale où le volume du système varie de dV est

$$\delta W = -p_{\text{ext}} \, \mathrm{d}V.$$

Si la paroi mobile (le piston) reste à l'équilibre mécanique lors de la transformation, on a  $p = p_{\text{ext}}$  et l'expression du travail infinitésimal des forces de pression devient  $\delta W = -p \, \mathrm{d}V.$ 

- Pour une transformation *isochore*, on a W = 0. Pour une transformation *monobare*, on a  $W = -p_{\text{ext}} \Delta V$ . Pour une transformation *isotherme d'un gaz parfait telle que*  $p = p_{ext}$ , on a  $W = -nRT \Delta(\ln V)$ .
- Les forces de pression ne sont pas les seules à travailler. Pour chacune des variables extensives autres que l'énergie dont dépend le système, et qui ne sont pas des variables « spécifiquement thermodynamiques » (par exemple, le volume V, la longueur d'un fil élastique L, la charge q d'un condensateur, etc.), il y a un travail associé ( $-p_{\text{ext}} dV$  pour le volume,  $f_{\text{ext}} dL$  pour la longueur avec  $f_{\text{ext}}$  la force extérieure exercée sur le fil,  $\phi_{\text{ext}} dq$  pour la charge, avec  $\phi_{\text{ext}}$  la tension électrique appliquée par l'extérieure, etc.)

### 1.2.4 Échanges thermiques

- On prend dans cette section l'exemple d'un système ne subissant que des forces de pression, avec donc  $\delta W = -p_{\text{ext}} \, dV$ . On peut avoir à adapter les concepts qui suivent à d'autres situations, et par exemple introduire des capacités thermiques à longueur ou force constante pour un fil, ou à charge ou tension électrique constante pour un condensateur. Dans tous ces cas, il faudra adapter la définition de l'enthalpie.
- Pour une transformation isochore, on a  $\Delta U = Q$  et  $dU = \delta Q = C_V dT$ , où l'on a introduit la capacité thermique à volume constant

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V.$$
(1.8)

• On introduit l'enthalpie H d'un système par

$$H = U + pV. \tag{1.9}$$

Pour une transformation isobare, partant de  $W = -p \Delta V = -\Delta(pV)$ , on obtient  $\Delta H = Q$  et  $dH = \delta Q = C_p dT$ , où l'on a introduit la **capacité thermique à pression** constante

$$C_p = \frac{\partial H}{\partial T}\Big|_p. \tag{1.10}$$

Remarque : l'égalité  $\Delta H = Q$  reste vraie pour une transformation monobare avec  $p_{\text{initial}} = p_{\text{final}} = p_{\text{ext}}$ .

- Pour un système homogène, on introduit au choix les capacités thermiques molaires à pression ou volume constant  $c_V = C_V/n$  et  $c_p = C_p/n$  avec n la quantité de matière du système, ou les capacités thermiques massiques à pression ou volume constant  $c_V = C_V/m$  et  $c_p = C_p/m$  avec m la masse du système. Attention à la notation identique; ce n'est que selon le contexte que l'on sait si l'on parle de capacités massiques ou molaires!
- La distinction  $c_V$  versus  $c_p$  est surtout importante pour un gaz. Pour un solide ou un liquide, la différence entre ces deux quantités est souvent faible, et la seule quantité que l'on peut mesurer facilement (et qui est aussi souvent la seule quantité intéressante) est  $c_p$ . Habituellement, on la note simplement c, et on écrira par exemple  $c_{\text{eau}} = 4\,186\,\text{J/K/kg}.$
- Pour un gaz parfait, on a  $c_p c_V = R$ . (Il s'agit ici de capacités thermiques molaires puisque R s'exprime en J/K/mol.) Pour un gaz parfait monoatomique, on a  $c_V = \frac{3}{2}R$ et  $c_p = \frac{5}{2}R$ . Pour un gaz parfait diatomique aux températures usuelles (ça change à haute température), on a  $c_V = \frac{5}{2}R$  et  $c_p = \frac{7}{2}R$ .
- Pour un solide cristallin aux températures usuelles (ça change à basse température), on a  $c \simeq 3R$ .
- L'expression  $dU = C_V dT$  est valable a) pour un système quelconque subissant une transformation isochore, et b) pour un gaz parfait subissant une transformation quelconque.
- Lors d'une transformation réversible, on a  $\delta Q = T \, \mathrm{d}S$ .
- Dans tous les cas qui nous concerneront, l'entropie est une quantité extensive et additive. (Il existe quelques systèmes très particuliers où ce n'est pas toujours le cas...)

### 1.2.5 Diagrammes pression-volume

- Un diagramme pression-volume, ou diagramme p, V, ou diagramme de Clapeyron, ou diagramme de Watt, est un diagramme où l'on représente une transformation quasistatique sur un graphe avec le volume en abscisse et la pression en ordonnée : chaque point du graphe correspond à un instant de la transformation. Si la transformation n'est pas quasistatique, la pression n'est en général pas définie pendant la transformation et une telle représentation est impossible.
- Parfois, au lieu de mettre le volume en abscisse, on met le volume molaire ou le volume massique. Il faut savoir s'adapter.
- Si l'on fait également l'hypothèse habituelle que la transformation, en plus d'être quasistatique, vérifie  $p = p_{\text{ext}}$  à chaque instant, alors le travail W reçu par le système

se lit sur le diagramme en considérant l'aire comprise entre la courbe de la transformation et l'axe des abscisses (l'aire « sous la courbe ») : pour une compression, W = (aire sous la courbe), et pour une détente, W = -(aire sous la courbe).

- Un **cycle** est une transformation dont l'état final est égal à l'état initial. Sur un diagramme pression-volume, un cycle est représenté par une courbe fermée.
- Toujours sous l'hypothèse  $p = p_{\text{ext}}$ , le travail reçu par le système lors d'un cycle est : W = (aire dans le cycle) si la représentation de la transformation tourne dans le sens anti-horaire (on dit alors que le cycle est récepteur), et W = -(aire dans le cycle) si la représentation de la transformation tourne dans le sens horaire (on dit alors que le cycle est moteur).
- Au cours d'un cycle, puisque l'état final du système est égal à son état initial, aucune variable d'état ne varie :  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta S = 0$ , etc.

# **1.3** Différents types d'échanges thermiques

### 1.3.1 La conduction

- Dans un solide, la chaleur se propage par conduction.
- La conductivité thermique  $\lambda$  d'un matériau indique avec quelle facilité la chaleur se propage dans ce matériau. La densité de courant de chaleur  $\vec{J}$ , en W/m<sup>2</sup> est donnée par la loi de Fourier  $\vec{J} = -\lambda \vec{\nabla}T$ .
- On en déduit que le courant de chaleur  $\phi$ , en watts, allant du corps 1 de température  $T_1$  au corps 2 de température  $T_2$ , à travers une barre de surface S de longueur L et de conductivité thermique  $\lambda$  est donné par

$$\phi = \frac{\lambda S}{L} (T_1 - T_2). \tag{1.11}$$

- En faisant l'analogie courant de chaleur  $\phi \leftrightarrow$  courant électrique et différence de température  $T_1 - T_2 \leftrightarrow$  différence de potentiel, on introduit la **résistance thermique** Rpar  $T_1 - T_2 = R\phi$ . On a donc  $R = L/(\lambda S)$ .
- Entre deux corps solides de températures  $T_1$  et  $T_2$  en contact sur une surface S, le courant de chaleur s'écoulant du corps 1 vers le corps 2 pourra s'écrire  $\phi = hS(T_1 T_2)$ , où le coefficient h dépend des deux corps et de la qualité du contact thermique.

## 1.3.2 La convection

- Dans un fluide, l'énergie est transportée par le mouvement des masses de fluide plus ou moins chaudes. C'est la **convection**. On distingue la convection forcée, quand le fluide est mis en mouvement de manière extérieure, et la convection libre, quand le mouvement se met en place spontanément.
- Quand un solide est présent dans un fluide à une température différente, on modélise le courant de chaleur  $\phi$  à travers une surface S du corps 1 vers le corps 2 comme pour la conduction :  $\phi = hS(T_1 - T_2)$ ; c'est la loi de Newton.

### 1.3.3 Le rayonnement

- Un corps peut **absorber un rayonnement électromagnétique**, et donc gagner de l'énergie. (Il peut aussi réfléchir le rayonnement et ne pas gagner d'énergie. En général, il absorbe une partie du rayonnement et réfléchit l'autre, dans des proportions qui dépendent du corps et de la longueur d'onde.)
- Spontanément, tout corps **émet du rayonnement électromagnétique**. Pour un corps noir (parfaitement absorbant), la distribution en fréquence et en intensité de ce rayonnement ne dépend que de la température du corps : il est infrarouge aux températures ambiantes et devient visible vers 1000°C. C'est le **rayonnement du corps noir**.

## 1.4 Flèche du temps et entropie statistique

## 1.5 Entropie et thermodynamique

Ces deux chapitres du cours de L2 sont reprises en détail dans le chapitre 2.

## **1.6** Machines thermiques

- Une machine thermique est une machine qui fait faire un grand nombre de cycles à un système thermodynamique. Lors d'un de ces cycles, le système reçoit un travail W, une chaleur  $Q_{\text{chaud}}$  venant d'un thermostat à la température  $T_{\text{chaud}}$  qu'on appelle la source chaude, et une chaleur  $Q_{\text{froid}}$  venant d'un thermostat à la température  $T_{\text{froid}}$ qu'on appelle la source froide. (On prend évidemment  $T_{\text{chaud}} > T_{\text{froid}}$ . Il peut y avoir d'autres sources dans des cas plus compliqués.)
- Le premier principe donne évidemment  $\Delta U = W + Q_{\text{chaud}} + Q_{\text{froid}} = 0.$
- Le cas W < 0,  $Q_{\text{chaud}} > 0$ ,  $Q_{\text{froid}} < 0$  correspond à un **moteur thermique** : le système prend de l'énergie à la source chaude (du pétrole en train de brûler, une réaction nucléaire, etc.), rejette de l'énergie à la source froide (l'atmosphère ou une rivière) et fournit un travail -W > 0. Le rendement ou efficacité de ce moteur est  $\eta = (\text{énergie utile récupérée})/(\text{énergie dépensée}) = -W/Q_{\text{chaud}}$ .
- Le cas W > 0,  $Q_{\text{chaud}} < 0$ ,  $Q_{\text{froid}} > 0$  peut correspondre à une **machine réfrigérante** : En prenant de l'énergie sous forme de travail (un moteur électrique), le système arrive à extraire de la chaleur de la source froide (l'intérieur du réfrigérateur) et à rejeter dans la source chaude (l'atmosphère) toute cette énergie (le travail reçu et la chaleur extraite de la source froide). Le rendement ou efficacité de cette machine est  $\eta =$ (énergie utile récupérée)/(énergie dépensée) =  $Q_{\text{froid}}/W$ .
- Le cas W > 0,  $Q_{\text{chaud}} < 0$ ,  $Q_{\text{froid}} > 0$  peut aussi correspondre à une **pompe à chaleur** : En prenant de l'énergie sous forme de travail (un moteur électrique), le système arrive à extraire de la chaleur de la source froide (l'extérieur de l'habitation) et à rejeter dans la source chaude (l'intérieur de l'habitation) toute cette énergie (le travail reçu et la chaleur extraite de la source froide). Le rendement ou efficacité de cette machine est  $\eta = (\text{énergie utile récupérée})/(\text{énergie dépensée}) = -Q_{\text{chaud}}/W.$

- Le second principe de la thermodynamique implique que les machines thermiques les plus efficaces sont les machines réversibles, et que toutes les machines réversibles ont la même efficacité.
- La machine thermique réversible la plus simple est le **cycle de Carnot** pour un gaz parfait : ce cycle est composé de deux isothermes et deux adiabatiques et on trouve par un calcul direct que, pour ce cycle réversible,  $Q_{\text{chaud}}/T_{\text{chaud}} + Q_{\text{froid}}/T_{\text{froid}} = 0$ .
- A partir de l'égalité précédente et du premier principe  $W + Q_{\text{chaud}} + Q_{\text{froid}} = 0$ , on peut obtenir les efficacités des machines réversibles. Par exemple, un **moteur thermique** réversible a une efficacité  $\eta = 1 T_{\text{froid}}/T_{\text{chaud}}$ . C'est le **rendement de Carnot**.
- Pour une machine thermique quelconque, le second principe implique

$$\frac{Q_{\text{chaud}}}{T_{\text{chaud}}} + \frac{Q_{\text{froid}}}{T_{\text{froid}}} \le 0.$$
(1.12)

C'est l'inégalité de Clausius. À partir de cette inégalité, on peut montrer par exemple que le rendement d'un moteur est toujours inférieur au rendement de Carnot.

# 1.7 Transitions de phases d'un corps pur

## 1.7.1 Le diagramme de phases

- Un corps pur peut se présenter sous plusieurs phases : solide, liquide, gazeux. En fait, un même corps pur peut avoir plusieurs phases solides différentes. Il existe également des phases plus exotiques : phase superfluide, superconductrice, etc.
- Pour chaque corps pur, on peut dessiner un **diagramme des phases**, qui permet de représenter sous quelle phase se trouve le système à l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression *p* et de la température *T*. L'allure typique d'un diagramme de phase est représenté sur la figure.
- En dehors des lignes, le système ne peut être à l'équilibre que sous une seule phase. Sur les lignes, il y a coexistence entre deux phases.



- Le point triple  $(T_3, p_3)$  est le point de rencontre des trois lignes de coexistence de phases (liquide-gaz, liquide-solide et solide-liquide). C'est le seul point où les trois phases peuvent coexister.
- Le **point critique**  $(T_c, p_c)$  est point où s'arrête la ligne de coexistence (liquide-gaz) : à droite du point critique, il n'y a qu'une seule phase. On parle alors de fluide (ou de gaz) supercritique.
- Il peut y avoir plusieurs phases solides, séparées par des lignes de coexistence qui se rencontrent sur d'autres points triples (solide/solide/solide ou solide/solide/liquide). Ces différentes phases solides correspondent à des arrangements cristallins différents. L'eau a une dizaine de phases solides. Le carbone en a deux : graphite et diamant.
- La pression correspondant à une température T donnée sur la ligne de coexistence liquide-gaz s'appelle la **pression de vapeur saturante**  $p_s(T)$ . À une température Tdonnée, le changement de phase (liquéfaction ou vaporisation) ne peut avoir lieu qu'à

la pression  $p_s(T)$ . Réciproquement, à une pression p donnée, le changement de phase ne peut avoir lieu qu'à la température T telle que  $p = p_s(T)$ .



• À titre d'exemple, les diagrammes de phase de l'eau et du  $CO_2$  :

Notez l'échelle logarithmique pour la pression, et la présence de plusieurs phases solides pour l'eau. Notez aussi que le  $CO_2$  ne peut pas être liquide en-dessous de 5 atm : à pression ambiante, la *neige carbonique* ( $CO_2$  solide) se sublime sans fondre. Si on comprime du  $CO_2$  gazeux à 20°C, les premières gouttes apparaissent vers 60 atm. À 40°C, on ne voit jamais apparaître de goutte car le fluide est supercritique.

### 1.7.2 Diagrammes isothermes

- Sur un diagramme isotherme, voir figure 1.1, on représente la pression p en fonction du volume molaire v = V/n pour un corps pur à une température donnée et fixée.
- Pour un gaz parfait,  $p = \frac{RT}{v}$ , ce qui implique que les isothermes sont des branches d'hyperbole. Pour un fluide réel, les isothermes *ressemblent* à des branches d'hyperbole lorsque le volume molaire v est grand. (Grand  $v \Leftrightarrow$  faible densité de particules.)



FIGURE 1.1 – Un diagramme isotherme pour un gaz de van der Waals, avec trois courbes correspondant respectivement à la température critique  $T_{\rm c}$ , une température  $T_1 > T_{\rm c}$  et une température  $T_2 < T_{\rm c}$ . Chaque courbe s'appelle une *isotherme*.

- Pour une température  $T_1$  supérieure à  $T_c$ , la courbe p = p(v) est lisse et régulière. Le fluide ne fait aucune transition lorsqu'il subit une transformation isotherme.
- Pile à la température  $T_c$ , la courbe est toujours lisse et régulière, mais il y a un **point** d'inflexion horizontal au point critique C: la dérivée devient nulle en se point, sans jamais changer de signe.
- Pour une température  $T_2$  inférieure à  $T_c$ , la courbe p = p(v) a un plateau, entre les points  $M_L$  et  $M_G$ . À droite du plateau, v est grand, la courbe ressemble à une branche d'hyperbole, le système est gazeux. À gauche du plateau, v est faible, la courbe p(v) a une pente importante (ce qui correspond à une compressibilité faible), le système est liquide.
- Sur le plateau, il y a coexistence des phases liquide gazeuse. La pression, indépendante de v, est donc égale à la pression de vapeur saturante  $p_{\rm s}(T_2)$  pour la température donnée. La partie liquide a un volume molaire  $v_{\rm L}(T_2)$  (à gauche du plateau), et la partie gazeuse un volume molaire  $v_{\rm G}(T_2)$  (à droite du plateau).
- Pour un système sur le plateau, la **règle des moments** permet de déterminer la proportion de liquide  $x_{\rm L}$  et de gaz  $x_{\rm G} = 1 x_{\rm L}$ , où l'on rappelle que  $x_{\rm L} = n_{\rm L}/n$ , avec  $n_{\rm L}$  la quantité de liquide (en moles) et n la quantité totale de matière. Le volume du système est  $V = n_{\rm L}v_{\rm L}(T_2) + n_{\rm G}v_{\rm G}(T_2)$  et donc, en divisant par n on obtient  $v = x_{\rm L}v_{\rm L}(T_2) + (1 x_{\rm L})v_{\rm G}(T_2)$ . On en déduit que  $x_{\rm L} = [v_{\rm G}(T_2) v] / [v_{\rm G}(T_2) v_{\rm L}(T_2)] = [{\rm distance} \ MM_{\rm G}] / [{\rm distance} \ M_{\rm L}M_{\rm G}].$
- En faisant varier la température, on peut dessiner dans le plan (v, p) les différentes régions correspondant aux différents états possibles du système : entièrement liquide, entièrement gazeux, ou coexistence des deux phases ; on obtient la figure 1.2. Plus la température est basse, plus la région de coexistence est large sur l'échelle des v. Cette région de coexistence est délimitée par une courbe en cloche, au sommet de laquelle se trouve le point critique C, à la température  $T_{\rm C}$ . La partie gauche de la courbe en cloche s'appelle la **courbe d'ébullition**, celle de droite la **courbe de rosée**. Au dessus de

l'isotherme critique (à température  $T_c$ , en rouge sur la figure), les différences entre liquide et gaz disparaissent et le fluide est dit supercritique.



FIGURE 1.2 – Dans le diagramme (v, p), les régions correspondant au différents états du système. On a aussi aussi tracé les isothermes de la figure 1.1.

### 1.7.3 Enthalpie de changement d'état

- Les changements de phases entre une phase  $\alpha$  et une phase  $\beta$  à p ou T fixée se font en fait à p et T fixées parce que, pendant toute la transformation, les phases  $\alpha$  et  $\beta$ coexistent et la pression doit être égale à la pression de coexistence :  $p = p_{\alpha\beta}(T)$ .
- Considérons la transformation réversible, à p et T fixées, d'un état initial avec toute la matière dans la phase  $\alpha$ , vers un état final avec toute la matière dans la phase  $\beta$ . La chaleur Q reçue par le système lors de cette transformation s'appelle **l'enthalpie de changement d'état** ou **chaleur latente**. Elle peut s'écrire  $Q = \Delta H = T \Delta S$ , d'une part parce que la transformation est isobare, d'autre part parce qu'elle est réversible et isotherme, voir section 1.2.4.
- Les enthalpies de vaporisation (liquide→gaz), de fusion (solide→liquide) et de sublimation (solide→gaz) sont positives. Pour les transformations gaz→liquide, liquide→solide ou gaz→solide, la chaleur à fournir est négative et égale à l'opposé de, respectivement, l'enthalpie de vaporisation, de fusion ou de sublimation.
- En notant les grandeurs molaires à l'aide de minuscules (h = H/n est l'enthalpie molaire, s = S/n est l'entropie molaire, etc.), on introduit l<sub>αβ</sub> = Q/n = Δh = T Δs, l'enthalpie molaire de changement d'état entre les phases α et β. Dans cette expression, Δh = h<sub>β</sub> h<sub>α</sub> où h<sub>α</sub> et h<sub>β</sub> sont les enthalpies molaires du système dans les phases α et β. De même, Δs = s<sub>β</sub> s<sub>α</sub>.
- Un exemple de valeur numérique est l'enthalpie de vaporisation de l'eau à 1 bar. Pour l'enthalpie molaire de vaporisation, on a  $l_{\rm vap} = 40.7 \,\rm kJ.mol^{-1}$ . En se rappelant que la masse molaire de l'eau est  $M_{\rm eau} = 18 \,\rm g.mol^{-1}$ , on obtient l'enthalpie massique de vaporisation  $L_{\rm vap} = l_{\rm vap}/M_{\rm eau} = 2,26 \,\rm 10^3 \,\rm kJ.kg^{-1}$ . Il faut donc fournir plusieurs millions de Joules pour évaporer un litre d'eau!
- Toujours pour de l'eau sous 1 bar, l'enthalpie molaire de fusion est environ  $l_{\text{fusion}} = 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et l'enthalpie massique de fusion  $L_{\text{fusion}} = 334 \text{ kJ.kg}^{-1}$ .

## 1.7.4 Formule de Clapeyron

• L'enthalpie molaire  $l_{\alpha\beta}$  à la température T est reliée à la pression de coexistence  $p_{\alpha\beta}(T)$  entre ces deux phases par la *formule de Clapeyron*.

$$l_{\alpha\beta} = T \left( v_{\beta} - v_{\alpha} \right) \frac{\mathrm{d}p_{\alpha\beta}}{\mathrm{d}T},\tag{1.13}$$

où  $v_{\alpha}$  et  $v_{\beta}$  sont les volumes molaires des phases  $\alpha$  et  $\beta$ .

• On voit donc que si  $l_{\alpha\beta} > 0$ , alors  $v_{\beta} - v_{\alpha}$  et  $\frac{dp_{\alpha\beta}}{dT}$  ont le même signe. Pour la plupart des corps purs, on a  $v_{\text{solide}} < v_{\text{liquide}} < v_{\text{gaz}}$  et, comme  $l_{\text{fusion}}$ ,  $l_{\text{vaporisation}}$  et  $l_{\text{sublimation}}$  sont positives, on en déduit que les pentes des lignes de coexistence du diagramme de phase sont positive, voir par exemple le diagramme du CO<sub>2</sub> dans la section 1.7.1. Cependant, pour l'eau, on a  $v_{\text{glace}} > v_{\text{eau liquide}}$  ce qui implique que la ligne de coexistence solide-liquide du diagramme de phase de l'eau a une pente négative.

# Chapitre 2

# Ensemble microcanonique et entropie

# 2.1 Introduction à la physique statistique

Les systèmes macroscopiques, comme un verre d'eau, un gaz, ou un morceau de métal, sont composés d'un nombre immense de constituants élémentaires (atomes, molécules, ions,...) que nous désignerons de façon générique sous le nom de *particules*. L'objectif principal de la physique statistique est de faire le lien entre la réalité du système au niveau microscopique et ses propriétés macroscopiques à l'équilibre thermodynamique.

### 2.1.1 Notion de microétat

On appelle *macroétat* d'un système sa description macroscopique à l'aide d'un petit nombre de grandeurs thermodynamiques, les variables ou fonctions d'état. Ainsi, le macroétat d'un verre d'eau est caractérisé entièrement par trois variables : par exemple sa température, sa pression, et sa quantité de matière (en mole).

Le *microétat* d'un système est sa description microscopique exhaustive. Il est donné par l'ensemble des grandeurs qui caractérisent l'état de chaque particule du système à un instant donné. Ces grandeurs se déduisent des principes de la mécanique qui régit la dynamique du système à l'échelle microscopique, qui est de façon générale la mécanique quantique. Toutefois dans certains cas, comme les mouvements de translation et rotation des molécules à température ambiante, la dynamique microscopique peut être décrite en très bonne approximation par la mécanique classique.

- Dans la description classique, le microétat d'un système est la donnée de l'ensemble des positions et des vitesses de chacune des particules, voir un exemple sur la figure 2.1. Si les particules ne sont pas ponctuelles, il faudra aussi décrire leurs états internes (orientation dans l'espace, vitesses angulaires, etc.).
- Dans la description quantique, les microétats correspondent aux états stationnaires du système, c'est-à-dire aux états propres du hamiltonien du système. Un microétat est alors caractérisé par un ensemble de nombres entiers. Par exemple l'état interne d'un atome d'hydrogène est caractérisé par trois nombres entiers, souvent notés n, l, m.

Contrairement au macroétat, le nombre de variables nécessaires à la caractérisation du microétat d'un grand système est immense, de l'ordre de grandeur du nombre de particules. Ainsi pour un macroétat donné, il existe un nombre immense de microétats possibles dans lequel le système peut se trouver.



FIGURE 2.1 – Trois microétats d'un système de 12 particules classiques. Les flèches représentent les vitesses des particules

À l'équilibre thermodynamique, le macroétat d'un système n'évolue pas : les grandeurs thermodynamiques qui le caractérisent sont constantes au cours du temps. La température et pression de l'eau dans un verre à l'équilibre par exemple n'évoluent pas. En revanche, à l'échelle microscopique, le système évolue en permanence. Les molécules d'eau du verre se déplacent et changent constamment de vitesse au gré de leurs collisions. Ce mouvement incessant des constituants au niveau microscopique est appelé l'agitation moléculaire ou agitation thermique.

### 2.1.2 L'approche probabiliste

Décrire l'évolution du microétat d'un système macroscopique est impossible : le nombre de degrés de liberté est gigantesque et les conditions initiales impossibles à déterminer. D'autre part, connaitre cette évolution est inutile, les propriétés macroscopiques du système ne semblent pas dépendre de la dynamique particulière des particules qui le composent au niveau microscopique.

Nous utilisons donc une approche probabiliste : à chaque microétat, noté  $\sigma$ , possible du système est associé une probabilité,  $P_{\sigma}$ , que le système soit dans ce microétat. Connaissant cette distribution de probabilité, il est possible de calculer des moyennes statistiques (aussi appelées *espérances*) d'observables. Si on note A une telle observable, sa valeur est en général fonction du microétat du système; on notera  $A_{\sigma}$  la valeur de A dans le microétat  $\sigma$ . Par exemple A peut être « le nombre de particules dans une partie donnée du système ». La moyenne statistique de A est définie par

$$\langle A \rangle = \sum_{\sigma} A_{\sigma} P_{\sigma} \tag{2.1}$$

où la somme porte sur tous les microétats possibles du système.

*Remarque* : Cette approche est valable dans une description quantique où les états forment un ensemble discret. En mécanique classique, le microétat d'un système est caractérisé par des variables continues (coordonnées de positions des particules, composantes des vecteurs vitesses). La probabilité doit être dans ce cas remplacée par une densité de probabilité, et la somme par une intégrale multiple.

### 2.1.3 Statistiques microcanonique et canonique

Comme nous allons le voir, la distribution de probabilité  $P_{\sigma}$  suit une loi très générale, indépendante de la nature du système et de ces constituants. Cette loi ne dépend en fait que de la situation dans laquelle se trouve le système : isolé (son énergie est fixée) ou alors en contact avec un réservoir d'énergie, aussi appelé thermostat (sa température est fixée). On parle de statistique *microcanonique* pour un système isolé et de statistique *canonique* pour un système en contact avec un thermostat. Si la statistique canonique est la plus utilisée en pratique, ses principes se déduisent de la statistique microcanonique qui constitue le fondement de la physique statistique. Nous allons donc commencer par étudier la statistique microcanonique qui permet en outre de mieux comprendre l'origine de la seconde loi de la thermodynamique et la nature de l'entropie.

## 2.2 Postulat de la physique statistique

On considère un système isolé et fermé, par exemple un fluide. Le nombre de particules N, le volume V et l'énergie U du système sont constants. À l'équilibre thermodynamique, l'ensemble de ces grandeurs conservées (U, V, N) définit le macroétat du système isolé. Notons que selon le système considéré, d'autres grandeurs conservées peuvent s'ajouter à la liste, par exemple le nombre de chaque type de particules dans un système comprenant plusieurs types de constituants.

Le point de départ de la physique statistique consiste à postuler les probabilités des microétats pour un système isolé. :

Encadré 2.1: Postulat de la physique statistique

Pour un système *isolé* à l'équilibre thermodynamique dans un macroétat donné,

tous les microétats compatibles avec son macroétat sont équiprobables.

On pose

 $\Omega = \begin{bmatrix}
\text{Le nombre de microétats accessibles} \\
\text{au système étant donné son macroétat}
\end{bmatrix}.$ 

alors

 $P_{\sigma} = \frac{1}{\Omega}$ 

Remarques :

- « Compatibles avec son macroétat » signifie en particulier que, parmi tous les microétats possibles du système, il ne faut considérer que ceux pour lesquels l'énergie du système vaut U.
- De façon générale, dans la description quantique d'un système, le nombre  $\Omega$  de microétats correspond au nombre d'états propres de l'hamiltonien ayant l'énergie U. C'est un nombre fini.
- Pour les systèmes décrits en bonne approximation par la mécanique classique, le microétat est caractérisé par des grandeurs continues (vitesses, coordonnées de positions).
   Déterminer le nombre de microétats, Ω, est impossible, celui-ci est infini. On s'en sort en supposant que positions et vitesses ne sont connues qu'avec une précision donnée,

petite mais non nulle; il y a alors un nombre fini de positions et de vitesses différentes, et  $\Omega$  est fini. Bien sûr, l'expressions de  $\Omega$  dépend alors des précisions choisies. Il s'avert qu'en pratique, ce choix n'a guère d'importance.

# 2.3 Gaz de particules sur réseau

Pour illustrer la notion de microétat, comprendre comment le postulat de la physique statistique fonctionne, et appréhender les conséquences immédiates les plus importantes de ce postulat, on considère dans cette section un modèle très simplifié de gaz de particules.

Dans ce système, un macroétat ne dépend que de deux paramètres, le nombre N de particules et le volume V (il n'y a pas d'énergie !).

D'un point de vue microscopique, on suppose que le volume V est divisé en  $\lambda V$  cases (on suppose que ce nombre est un entier) chaque case pouvant accueillir au plus une particule;  $\lambda$ est donc le nombre de cases disponibles par m<sup>3</sup> et  $1/\lambda$  le volume d'une case. Les N particules du gaz peuvent sauter de case en case. À un instant donné, décrire le microétat consiste à donner la liste des N cases qui sont occupées à cet instant.

Pour prendre un exemple, avec N = 3 particules et  $\lambda V = 9$  cases, les microétats possibles du gaz sont représentés ci-dessous :



Il y a 84 microétats différents. La probabilité pour que le système soit à un certain instant dans un de ces microétats (le premier par exemple) est 1/84. Cette probabilité de 1/84 est la même pour chacun des microétats.

## 2.3.1 Calcul du nombre de microétats

On cherche à calculer le nombre de microétats  $\Omega(N, V)$  dans le cas général d'un système dans le macroétat N, V.

Pour cela, on repart de l'exemple avec N = 3 et  $\lambda V = 9$ . On commence par supposer que les particules sont numérotées : **1**, **2** et **3**. Pour placer la particule **1**, il y a neuf possibilités :

1			1			1													
							1			1			1						
														1					1

Pour chacune de ces neuf possibilités, il y a huit manières de placer la particule 2. Par exemple, en partant du troisième choix ci-dessus, on a :



Il y a donc  $9 \times 8 = 72$  manières de placer les particules (1) et (2). Pour chacun de ces choix, il reste sept manières de placer la particule (3). Par exemple, en partant du troisième choix ci-dessus, on a :



Il y a donc  $9 \times 8 \times 7 = 504$  manières de placer les particules **1**, **2** et **3**. Mais ce nombre n'est pas  $\Omega$ ; en effet, dans le problème de départ, les particules ne sont pas numérotées, elles sont indiscernables, et les six configurations suivantes représentent en fait le même microétat :



L'effet de numéroter les boules a donc été de compter chaque microétat six fois. On corrige ce surcomptage en divisant notre résultat par 6, où  $6 = 3! = 3 \times 2 \times 1$  est le nombre de permutations de  $\{1, 2, 3\}$ , c'est-à-dire le nombre d'ordres dans lequel on peut lister ces trois éléments. On trouve finalement :

$$\Omega = \frac{9 \times 8 \times 7}{6} = 84.$$

En généralisant maintenant ce résultat à un N et un  $\lambda V$  quelconque, on trouve

$$\Omega(N,V) = \frac{\lambda V \times (\lambda V - 1) \times (\lambda V - 2) \times \dots \times (\lambda V - N + 1)}{N!}.$$
(2.2)

Le numérateur est le nombre de manières de disposer N particules numérotées dans  $\lambda V$  cases. Les particules étant, en fait, indiscernables, on corrige le surcomptage en divisant par  $N! = N \times (N-1) \times \cdots \times 2 \times 1$ , qui est le nombre de permutations à N éléments.

En multipliant par  $(\lambda V - N)!$  le numérateur et le dénominateur, on forme au numérateur  $(\lambda V)!$  et on obtient

$$\Omega(N,V) = \frac{(\lambda V)!}{N!(\lambda V - N)!} = \binom{\lambda V}{N}.$$
(2.3)

Le notation  $\binom{\lambda V}{N}$  (*coefficient binomial*) se lit « N parmi  $\lambda V$  » et représente le nombre de manières de choisir N objets parmi  $\lambda V$ .

Tous les microétats du système sont équiprobables. La probabilité de l'un d'entre eux est donc  $1/\Omega(N, V)$ .

#### 2.3.2 Moyennes d'observables

Connaissant ces probabilités, on peut calculer la valeur moyenne d'observables, par exemple le nombre de particules dans une case et le nombre de particules dans une région de l'espace. On note  $N_{\text{case}}$ , le nombre de particules dans une case donnée. Ce nombre peut valoir 1 ou 0 (case occupée ou non) selon le microétat du système. Si on regarde la figure représentant l'ensemble des microétats de 3 particules sur 9 cases, on voit que pour une case donnée (la première case en haut, à gauche par exemple), il y a 28 microétats où  $N_{\text{case}} = 1$ , et 56 microétats où  $N_{\text{case}} = 0$ . On applique la formule (2.1) à l'observable  $A = N_{\text{case}}$ ;  $P_{\sigma} = 1/84$  indépendamment de  $\sigma$ , et on somme sur les 84 microétats. Pour 28 d'entre-eux,  $A_{\sigma} = (N_{\text{case}})_{\sigma}$  vaut 1, et pour les 56 autres  $A_{\sigma}$  vaut 0. On obtient donc  $\langle N_{\text{case}} \rangle = 28 \times (1 \times \frac{1}{84}) + 56 \times (0 \times \frac{1}{84}) = \frac{28}{84} = \frac{1}{3}$ .

Si on généralise, il y a  $\binom{\lambda V-1}{N-1}$  microétats où la case est occupée (nombre de façons de placer les N-1 autre particules sur les  $\lambda V-1$  cases restantes) et  $\binom{\lambda V-1}{N}$  microétats où la case est vide (nombre de façons de placer les N particules sur les  $\lambda V-1$  cases restantes). On a alors,

$$\langle N_{\text{case}} \rangle = \binom{\lambda V - 1}{N - 1} \times \left[ 1 \times \frac{1}{\binom{\lambda V}{N}} \right] + \binom{\lambda V - 1}{N} \times \left[ 0 \times \frac{1}{\binom{\lambda V}{N}} \right] = \frac{N}{\lambda V}.$$
 (2.4)

On fixe maintenant une région  $\alpha$  du système, dont on note le volume  $V_{\alpha}$ . On compte le nombre  $N_{\alpha}$  de particules dans cette région. Ce nombre peut s'écrire comme la somme du nombre de particules dans chacune des  $\lambda V_{\alpha}$  cases de la région :  $N_{\alpha} = \sum_{i=1}^{\lambda V_{\alpha}} N_{\text{case},i}$  où  $N_{\text{case},i} \in$  $\{0, 1\}$  est le nombre de particules dans la case numéro *i*. On a alors  $\langle N_{\alpha} \rangle = \sum_{i=1}^{\lambda V_{\alpha}} \langle N_{\text{case},i} \rangle =$  $\lambda V_{\alpha} \langle N_{\text{case}} \rangle$  car la moyenne d'une somme est la somme des moyennes, et parce que le nombre moyen de particules dans chacune des  $\lambda V_{\alpha}$  cases est le même :  $\langle N_{\text{case},i} \rangle = \langle N_{\text{case}} \rangle$  pour tout *i*. En utilisant la formule (2.4), On trouve donc,

$$\langle N_{\alpha} \rangle = \frac{NV_{\alpha}}{V}.$$
 (2.5)

### 2.3.3 Probabilité du microétat d'une partie du système

On considère toujours un gaz sur réseau de N particules dans un volume V, isolé de l'extérieur. Le nombre de microétats est  $\Omega(N, V)$  et, par postulat, tous ces microétats sont équiprobables. La probabilité de l'un d'entre eux est donc  $1/\Omega(N, V)$ 

On découpe mentalement le système en deux parties de volumes  $V_{\alpha}$  (à gauche) et  $V_{\beta} = V - V_{\alpha}$  (à droite). Le sous-système  $\alpha$  n'est pas isolé, on ne peut pas directement appliquer le postulat. On cherche néanmoins à déterminer la probabilité d'une configuration donnée du système  $\alpha$ .

Pour fixer les idées, prenons  $\lambda V = 25$ ,  $\lambda V_{\alpha} = 10$ ,  $\lambda V_{\alpha} = 15$  et N = 10. On cherche la probabilité que le sous-système  $\alpha$  ait le microétat  $\sigma_{\alpha}$  suivant :



Si l'on considère le système complet, il y a beaucoup de microétats compatibles avec  $\sigma_{\alpha}$ . En voici quatre



Pour le système complet, il y a au total  $\Omega(N, V) = \binom{25}{10} = 3268760$  microétats. Sur ces microétats, il n'y en a que  $\Omega(N - N_{\alpha}, V_{\beta}) = \binom{15}{4} = 1365$  pour lesquels la partie  $\alpha$  est dans l'état  $\sigma_{\alpha}$  donné; il s'agit en effet du nombre de manières de ranger les particules restantes (ici, il y en a quatre) dans les quinze cases de la partie  $\beta$ . Avec le postulat d'équiprobabilité on en déduit que la probabilité d'observer l'état  $\sigma_{\alpha}$  donné est 1365/3 268760  $\approx 0.04\%$ .

De manière générale, on a

$$Proba(\sigma_{\alpha}) = \frac{\Omega(N - N_{\alpha}, V_{\beta})}{\Omega(N, V)},$$
(2.6)

où  $N_{\alpha}$  dépend de  $\sigma_{\alpha}$  : c'est le nombre de particules présentes dans le sous-système  $\alpha$  lorsque celui-ci est dans l'état  $\sigma_{\alpha}$ . Cette expression se comprend comme (nombre de cas favorables)/(nombre de cas au total).

Remarquez que les microétats de  $\alpha$  ne sont pas équiprobables ! La probabilité d'être dans l'état  $\sigma_{\alpha}$  dépend du nombre de particules  $N_{\alpha}$  pour le microétat  $\sigma_{\alpha}$ .

#### 2.3.4 Probabilité d'une variable interne macroscopique

L'équation (2.6) donne la probabilité de l'état microscopique de la partie  $\alpha$ . On s'intéresse maintenant au nombre  $N_{\alpha}$  de particules dans la partie  $\alpha$ ; ce nombre  $N_{\alpha}$  caractérise (avec  $V_{\alpha}$ ) l'état macroscopique de  $\alpha$ . Ce nombre dépend du microétat du système et peut varier entre 0 et N. Nous avons déjà vu que  $\langle N_{\alpha} \rangle = \frac{NV_{\alpha}}{V}$ , mais quelle est la probabilité d'avoir  $N_{\alpha}$ particules dans la partie  $\alpha$ ?

Pour une valeur de  $N_{\alpha}$  fixée, tous les microétats de la partie  $\alpha$  ayant ce nombre de particules ont la même probabilité (2.6). Par ailleurs, il y a  $\Omega(N_{\alpha}, V_{\alpha})$  microétats ayant  $N_{\alpha}$  particules dans  $\alpha$ . On en déduit que

$$\operatorname{Proba}(N_{\alpha}) = \frac{\Omega(N_{\alpha}, V_{\alpha})\Omega(N - N_{\alpha}, V_{\beta})}{\Omega(N, V)}.$$
(2.7)

Ne pas confondre les quantités suivantes :

- Proba $(\sigma_{\alpha})$  est la probabilité d'observer un microétat  $\sigma_{\alpha}$  donné de la partie  $\alpha$ . Elle ne dépend que de  $N_{\alpha}$ , le nombre de particules dans  $\alpha$  pour ce microétat.
- Proba $(N_{\alpha})$  est la probabilité qu'il y ait  $N_{\alpha}$  particules dans  $\alpha$ . C'est donc la probabilité que  $\alpha$  soit dans l'un ou l'autre des microétats ayant  $N_{\alpha}$  particules.

Avec l'expression (2.3) de  $\Omega(N, V)$ , on peut calculer les probabilités (2.7) pour les valeurs

de l'exemple ( $\lambda V_{\alpha} = 10, \ \lambda V_{\beta} = 15, \ N = 10$ ). On trouve



## 2.3.5 Comportement moyen et fluctuations d'une variable interne macroscopique

L'objectif de la physique statistique et de la thermodynamique est de décrire les propriétés de grands systèmes. L'exemple du gaz sur réseau nous permet d'illustrer ces propriétés très générales et importantes.

On considère donc un gaz sur réseau dans la limite thermodynamique : V et N tendent vers l'infini, tout en gardant la densité de particules  $\rho = \frac{N}{V}$  constante. (Ce gaz pourrait modéliser l'atmosphère.) Dans ce grand système on considère une partie fixée ayant un volume  $V_{\alpha}$  fini (l'intérieur d'un récipient ouvert, par exemple), et on aimerait connaître les propriétés du nombre  $N_{\alpha}$  de particules dans le volume  $V_{\alpha}$ .

On sait déjà que  $\langle N_{\alpha} \rangle = \rho V_{\alpha}$ , voir (2.5) avec  $\rho = \frac{N}{V}$ . Sur la figure 2.2, on a représenté la distribution exacte Proba $(N_{\alpha})$  (obtenue à partir de (2.7) après avoir pris  $N \to \infty$ ,  $V \to \infty$ ,  $\rho = \frac{N}{V}$  étant fixé) pour plusieurs valeurs de  $V_{\alpha}$ .



FIGURE 2.2 – Distribution du nombre de particules  $N_{\alpha}$  dans une partie de volume  $V_{\alpha}$  comprise dans un grand système de densité  $\rho = \frac{N}{V}$  fixée. On a pris  $\rho = \frac{\lambda}{10}$ , c'est-à-dire  $N = \frac{\lambda V}{10}$ , ce qui signifie que 10 % des cases du grand système sont occupées. Chaque graphique correspond à une valeur de  $V_{\alpha}$  différente. On a limité le graphique à  $N_{\alpha} \in [0, 4\langle N_{\alpha} \rangle]$ . Les rectangles vert clair représentent l'expression exacte (2.7), et la ligne rouge représente l'expression approchée (2.11).

On voit clairement que plus  $\langle N_{\alpha} \rangle$  est grand, plus la distribution de  $N_{\alpha}$  est piquée autour de sa valeur moyenne. Pour les plus grandes valeurs, on pourra négliger les fluctuations et écrire

$$N_{\alpha} \approx \langle N_{\alpha} \rangle$$
 si  $\langle N_{\alpha} \rangle$  est grand. (2.8)

Application numérique : pour l'atmosphère standard, on a  $\rho = \frac{N}{V} = \frac{p}{k_{\rm B}T} \approx 2.4 \, 10^{25} \, {\rm m}^{-3}$ . À l'intérieur d'un récipient de 1  $\ell$  ouvert sur l'atmosphère, on trouve  $\langle N_{\alpha} \rangle = \rho V_{\alpha} \approx 2.4 \, 10^{22}$ . Les fluctuations de  $N_{\alpha}$  sont négligeables et peuvent être ignorées.

On peut être plus précis. Un calcul un peu long permet de trouver l'écart type  $\Delta$  du nombre de particules  $N_{\alpha}$ . On trouve, toujours dans la limite  $N \to \infty$ ,  $V \to \infty$ ,  $\rho = \frac{N}{V}$ :

$$\Delta = \sqrt{\rho \left(1 - \frac{\rho}{\lambda}\right) V_{\alpha}} = \sqrt{\left(1 - \frac{\rho}{\lambda}\right) \langle N_{\alpha} \rangle}.$$
(2.9)

(La quantité  $\frac{\rho}{\lambda} = \frac{N}{\lambda V}$  est la fraction de cases occupées dans le grand système. On la suppose petite.) Pour reprendre l'exemple du récipient de  $1\ell$  ouvert sur l'atmosphère, on obtient une fluctuation  $\Delta \approx 1.5 \, 10^{11}$ , et on pourra écrire  $N_{\alpha} = 2.4 \, 10^{22} \pm 1.5 \, 10^{11}$ .

La taille  $\Delta$  des fluctuations peut, dans l'absolu, paraître grande, mais elle reste beaucoup plus petite (d'un facteur 10<sup>11</sup>) que  $\langle N_{\alpha} \rangle$ . Cela signifie que, dans cet exemple,  $N_{\alpha}$  et  $\langle N_{\alpha} \rangle$ coïncident sur leur 10 ou 11 premiers chiffres significatifs; l'approximation (2.8) est excellente. Si on raisonne en quantité de matière  $n_{\alpha} = N_{\alpha}/\mathcal{N}_A$  plutôt qu'en nombre de particules, on pourra d'ailleurs écrire

$$n_{\alpha} = 0.04 \text{ mol} \pm 2.5 \, 10^{-13} \text{ mol.}$$
 (2.10)

La signification de cette égalité est que la moyenne de  $n_{\alpha}$  est 0,04 mol, et que son écarttype est 2,5  $10^{-13}$  mol. Comme la distribution de  $n_{\alpha}$  est gaussienne, ceci implique qu'il y a deux chances sur trois que  $n_{\alpha} \in [0,04 - 2,5 \, 10^{-13}, 0,04 + 2,5 \, 10^{-13}]$  mol, et une probabilité 99,9999998% que  $n_{\alpha} \in [0,04 - 1,5 \, 10^{-12}, 0,04 + 1,5 \, 10^{-12}]$  mol, c'est-à-dire à moins de six écarts-types, voir section A.3 pour quelques détails..

**Exercice** : quel devrait être le volume minimum d'un récipient ouvert sur l'atmosphère tel que  $N_{\alpha}$  et  $\langle N_{\alpha} \rangle$  (ou  $n_{\alpha}$  et  $\langle n_{\alpha} \rangle$ ) coïncident sur environ 5 chiffres significatifs?

Pour être encore plus précis, on peut démontrer que la distribution de Proba $(N_{\alpha})$  de  $N_{\alpha}$ , donnée dans (2.7), converge pour les grands systèmes (pour toutes les valeurs probables de  $N_{\alpha}$ ) vers une gaussienne centrée sur la valeur moyenne  $\langle N_{\alpha} \rangle$  et d'écart-type  $\Delta$ :

$$\operatorname{Proba}(N_{\alpha}) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta^2}} \exp\left(-\frac{(N_{\alpha} - \langle N_{\alpha} \rangle)^2}{2\Delta^2}\right).$$
(2.11)

On peut démontrer ce résultat à partir du théorème central limite, ou en faisant un calcul de limite (un peu compliqué) à partir de (2.7) et de la formule de Stirling donnée plus loin dans l'encadré 2.5. L'expression (2.11) est représentée sous la forme d'une courbe rouge sur la figure 2.2

### 2.3.6 Évolution irréversible d'une variable interne macroscopique

On considère maintenant la situation représentée par la figure 2.3 : un gaz sur réseau de volume V est partitionné en deux compartiments (de volumes  $V_{\alpha}$  et  $V_{\beta} = V - V_{\alpha}$ ) séparés par une cloison étanche. Dans le macro-état initial, N particules se trouvent à l'équilibre thermodynamique dans la partie  $\alpha$  (à gauche), et aucune particule ne se trouve dans la

partie  $\beta$  (à droite). On retire cette cloison (on dit qu'on a « levé une contrainte »); les particules ont maintenant accès à tout le volume. On attend d'être à nouveau à l'équilibre thermodynamique.



FIGURE 2.3 – Deux micro-états du système : à gauche, avant qu'on ne lève la contrainte et, à droite, après qu'on a levé la contrainte.

Posons  $N_{\alpha}$  et  $N_{\beta}$  les nombres respectifs de particules dans les compartiments  $\alpha$  et  $\beta$ . Dans le macroétat initial, on a par construction  $N_{\alpha} = N$  et  $N_{\beta} = 0$ . Dans le macroétat final, les valeurs de  $N_{\alpha}$  et  $N_{\beta}$  sont aléatoires (elles dépendent du microétat). On a cependant vu que les valeurs moyennes sont données par

$$\langle N_{\alpha} \rangle = \rho V_{\alpha}, \qquad \langle N_{\beta} \rangle = \rho V_{\beta}, \qquad \text{avec } \rho = \frac{N}{V}.$$
 (2.12)

De plus, dans la limite thermodynamique où N,  $V_{\alpha}$ ,  $V_{\beta}$  sont grands, les fluctuations de  $N_{\alpha}$  et  $N_{\beta}$  sont négligeables et on a donc  $N_{\alpha} \approx \langle N_{\alpha} \rangle$  et  $N_{\beta} \approx \langle N_{\beta} \rangle$  avec une très grande probabilité.

Dans ces conditions, la probabilité d'observer à un certain instant le système de retour dans son macroétat initial, c'est-à-dire avec toutes les particules dans la partie  $\alpha$  ( $N_{\alpha} = N$ et  $N_{\beta} = 0$ ) est **extrêmement** faible.

On peut essayer d'évaluer cette probabilité de retour vers l'état initial. Dans le macroétat final, il y a par définition  $\Omega(N, V)$  microétats, voir (2.3), et tous ces microétats sont équiprobables. Tous les microétats de l'état initial sont également des microétats acceptables du macroétat final, et on sait qu'il y en  $\Omega(N, V_{\alpha})$ . On voit donc, que la probabilité d'observer le système dans le macroétat final avec toutes les particules dans le compartiment 1 est

$$p_{\text{retour}} = \text{Proba}(N_{\alpha} = N) = \frac{\Omega(N, V_{\alpha})}{\Omega(N, V)}.$$
(2.13)

(Nombre de cas favorables sur nombre total de cas . C'est un cas particulier de (2.7).) On peut vérifier (exercice) que l'on a  $p_{\text{retour}} \leq (V_{\alpha}/V)^N$ . Si on prend par exemple  $V_{\alpha} = \frac{1}{2}V$  et  $N = 10^{22}$ , on trouve donc  $p_{\text{retour}} \leq 2^{-(10^{22})}$ , qui est effectivement **extrêmement** proche de 0, suffisamment proche pour qu'on puisse être certain que l'événement ne se produira pas pendant la durée de vie de l'univers. On arrive à la conclusion que **lorsqu'on a levé la contrainte** (en permettant aux particules de circuler entre les deux parties), le système a évolué de manière **irréversible** vers un nouvel état d'équilibre.

## 2.4 Fluctuations et irréversibilité

Tous les résultats concernant les fluctuations et l'évolution irréversible d'une variable interne macroscopique, obtenus sur l'exemple du gaz sur réseau, sont en fait très généraux.

Considérons un système isolé, par exemple un fluide, dans le macroétat (U, V, N) et dont le nombre de microétats est  $\Omega(U, V, N)$ . Soit X une variable thermodynamique interne dont la valeur n'est pas fixée *a priori* par une contrainte. Cette valeur dépend du microétat dans lequel se trouve le système et est donc libre de fluctuer. Par exemple, X pourrait être

- le nombre de particules dans une partie du système,
- l'énergie d'une partie du système,
- la force exercée par une partie du système sur une autre partie,

etc. On note  $\Omega_{\text{contraint}}(U, V, N, X)$  le nombre de microétats où cette variable interne prend la valeur X. Par exemple, si X est le nombre de particules dans la moitié gauche du système, alors  $\Omega_{\text{contraint}}(U, V, N, N/3)$  est le nombre de microétats où exactement 1/3 des particules se trouvent à gauche.

Tous les microétats ayant la probabilité  $1/\Omega(U, V, N)$ , la probabilité que la variable interne soit égale à X est,

$$Proba(X) = \frac{\Omega_{contraint}(U, V, N, X)}{\Omega(U, V, N)}$$
(2.14)

On ne s'intéresse qu'aux variables internes X thermodynamiques, macroscopiques, c'està-dire qui font intervenir un très grand nombre de particules du système. On a alors les propriétés suivantes

### Encadré 2.2: Fluctuations d'une variable interne macroscopique

On considère une variable interne X macroscopique dans un système thermodynamique de N particules à l'équilibre.

- La distribution de X donnée par (2.14) est très piquée autour de sa valeur moyenne  $\langle X \rangle$ , qui est aussi la valeur la plus probable.
- L'écart-type  $\Delta$  de X est (en ordre de grandeur)  $\sqrt{N}$  fois plus petit que  $\langle X \rangle$ .
- Les fluctuations de X sont bien décrites par une distribution gaussienne de moyenne  $\langle X \rangle$  et d'écart-type  $\Delta$ .

Si on prend un système à l'équilibre avec  $N = 10^{20}$  particules, on voit donc que la valeur aléatoire de X coïncide avec la valeur moyenne  $\langle X \rangle$  sur environ 10 chiffres significatifs. On peut donc ignorer les fluctuations et écrire  $X = \langle X \rangle$ . Cette valeur d'équilibre  $\langle X \rangle$  est celle qui maximise la fonction (2.14).

Comme dans la section 2.3.6, on considère maintenant la transformation suivante :

- 1. Initialement, la valeur de la variable X est fixée par une contrainte à  $X = X_{\text{initial}}$ .
- 2. Cette contrainte est levée de sorte que X devient une variable libre.
- 3. On attend que le système retourne à l'équilibre thermodynamique.

Dans l'état initial,  $X = X_{\text{initial}}$  et le nombre de microétats est  $\Omega_{\text{contraint}}(U, V, N, X_{\text{initial}})$ . Dans l'état final, X est égal à la valeur d'équilibre thermodynamique sans contrainte  $\langle X \rangle$  (à des fluctuations indétectables près), et le nombre de microétats est  $\Omega(U, V, N)$ . Si  $X_{\text{initial}} \neq \langle X \rangle$ , la probabilité d'observer le système revenir à un certain instant dans son état initial avec  $X = X_{\text{initial}}$  est quasi-nul car on a alors  $\Omega_{\text{contraint}}(U, V, N, X_{\text{initial}}) \ll \Omega(U, V, N)$ .

Encadré 2.3: Évolution irréversible

Dans la limite macroscopique, une fois relâchée la contrainte qui fixait sa valeur, une variable interne X dans un système isolé évolue irréversiblement vers sa valeur d'équilibre  $\langle X \rangle$  qui est aussi sa valeur la plus probable.

Une évolution inverse a une probabilité quasi-nulle de se produire .

## 2.5 Entropie

## 2.5.1 Définition et exemple

Encadré 2.4: Définition de l'entropie

L'entropie d'un système isolé et fermé est définie par

$$S = k_{\rm B} \ln \Omega$$

où  $k_{\rm B}\simeq 1,38\,10^{23}~{\rm J/K}$  est la constante de Boltzmann et  $\varOmega$  le nombre de microétats du système.

Pour illustrer cette définition, reprenons l'exemple du gaz sur réseau. Connaissant son nombre de microétats (2.3), on peut calculer l'entropie du gaz en application la définition de l'encadré 2.4 :

$$S = k_{\rm B} \ln \Omega = k_{\rm B} \ln \frac{(\lambda V)!}{N! (\lambda V - N)!} = k_{\rm B} \Big[ \ln[(\lambda V)!] - \ln[N!] - \ln[(\lambda V - N)!] \Big].$$
(2.15)

Pour un grand système, on a  $\lambda V \gg 1$ ,  $N \gg 1$  et  $\lambda V - N \gg 1$ . Les factorielles sont alors données en très bonne approximation par la formule de Stirling.

Encadré 2.5: La formule de Stirling

Asymptotiquement, pour n grand, on a

 $\ln(n!) \sim n \ln n - n.$ 

Plus de détails sont donnés en annexe, section A.2.

En utilisant trois fois cette formule, on obtient,

$$S = k_{\rm B} \Big[ \lambda V \ln(\lambda V) - (\lambda V) - [N \ln N - N] - [(\lambda V - N) \ln(\lambda V - N) - (\lambda V - N)] \Big],$$

Les termes sans logarithme se simplifient, et l'on obtient finalement l'entropie du gaz fonction des variables qui caractérisent le macroétat du système :

$$S(N,V) = k_{\rm B} \Big[ \lambda V \ln(\lambda V) - N \ln N - (\lambda V - N) \ln(\lambda V - N) \Big].$$
(2.16)

### 2.5.2 Propriété de l'entropie

On peut déduire de sa définition (encadré 2.4) des propriétés importantes de l'entropie.

Encadré 2.6: Propriétés de l'entropie

#### L'entropie est une fonction d'état

La valeur de S dépend seulement de l'état macroscopique du système, et non de son histoire. S et  $\Omega$  ont les mêmes variables, le plus souvent l'énergie U, le volume V et la quantité de matière n (ou le nombre N de particules, c'est équivalent). Ces variables sont parfois qualifiées de « variables naturelles de l'entropie ».

$$S = S(U, V, n).$$

Selon le système considéré, d'autres variables peuvent s'ajouter à la liste, par exemple la quantité de matière de chaque constituant d'un mélange, ou l'aire d'une interface entre deux fluides, etc.

#### L'entropie est additive

Pour un système composé de deux sous-parties, on a

 $S_{\text{système complet}} = S_{\text{première partie}} + S_{\text{deuxième partie}}.$ 

#### L'entropie d'un système homogène est extensive

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda n) = \lambda S(U, V, n)$$
 pour tout  $\lambda$ 

Ceci implique en particulier que l'on peut écrire

$$S(U, V, n) = n \times s(u, v)$$

où  $u=U/n,\,v=V/n$  et s=S/n sont respectivement l'énergie molaire, le volume molaire et l'entropie molaire.

#### L'entropie d'un système isolé est « maximale à l'équilibre »

Pour un système macroscopique isolé (aucun échange de travail, de matière, ou de chaleur avec l'extérieur), la valeur prise à l'équilibre par une variable thermodynamique libre X est celle qui maximise

$$S(U, V, n, X) = k_{\rm B} \ln \Omega_{\rm contraint}(U, V, n, X)$$

qui est l'entropie qu'aurait le système si X était fixée par une contrainte.

Un système isolé évolue donc vers l'état d'équilibre compatible avec les contraintes pour lequel S est maximum. En particulier, lorsqu'on lève une contrainte dans un système isolé, le système cherche un nouvel état d'équilibre et son entropie ne peut qu'augmenter.

#### L'entropie est croissante lors d'une transformation adiabatique

Pour un système isolé ou n'échangeant que du travail avec l'extérieur,

$$\Delta S \ge 0.$$

Si la transformation est réversible, alors  $\Delta S = 0$ .

Remarques :

- Les variables de l'entropie (U, V, n, ...) sont des grandeurs physiques conservées dans un système isolé et qui sont définis même en dehors de l'équilibre thermodynamique (contrairement à S). Elles sont de nature géométrique (comme V), mécanique (comme U), chimique, électromagnétique, .... On considèrera toujours que ces variables sont des grandeurs continues, même si ce n'est qu'une approximation. La fonction S sera supposée continue et plusieurs fois dérivable en toutes ses variables.
- L'additivité se comprend facilement pour un système formé de deux sous-systèmes  $\alpha$  et  $\beta$  isolés l'un de l'autre : le nombre total de microétats du système entier est alors  $\Omega = \Omega_{\alpha} \times \Omega_{\beta}$  où  $\Omega_{\alpha}$  et  $\Omega_{\beta}$  sont les nombres de microétats des sous-systèmes, et on obtient pour l'entropie du système entier :

$$S = k_{\rm B} \ln \left( \Omega_{\alpha} \times \Omega_{\beta} \right) = k_{\rm B} \ln \left( \Omega_{\alpha} \right) + k_{\rm B} \ln \left( \Omega_{\beta} \right) = S_{\alpha} + S_{\beta} \tag{2.17}$$

La propriété d'additivité reste vraie même si les deux sous-systèmes ne sont pas isolés l'un de l'autre, à condition qu'ils soient macroscopiques, qu'il ne s'agisse pas d'un mélange de deux fluides, et que les interactions soient de courte portée. (La portée des forces intermoléculaires de deux systèmes non chargés est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.) En effet, les interactions mutuelles entre deux sous-systèmes macroscopiques sont très faibles sauf dans une région de l'espace de faible volume (égal à la surface de l'interface fois la portée de l'interaction), négligeable devant le volume total du système. Tout se passe alors comme si les deux sous-systèmes étaient isolés l'un de l'autre.

- L'extensivité découle de l'additivité : si on juxtapose  $\lambda$  copies d'un même système de macroétat (U, V, n), on obtient (par additivité) un système d'entropie  $\lambda S(U, V, n)$  ayant une énergie  $\lambda U$ , un volume  $\lambda V$ , et une quantité  $\lambda n$  de matière.
- Le principe potentiel de l'entropie (qui dit qu'elle est maximale à l'équilibre) est une conséquence de l'encadré 2.3 qui dit qu'une variable X évolue vers sa valeur la plus probable (les fluctuations étant négligeables), et de l'équation (2.14) qui implique que la valeur la plus probable est celle qui maximise  $\Omega_{\text{contraint}}(U, V, n, X)$ .
- Au cours d'une transformation, un système isolé et fermé ne reçoit ni travail, ni chaleur, ni matière. La transformation est induite par relâchement d'une contrainte. D'après le principe précédent, l'entropie ne peut donc que croître au cours d'une telle transformation :  $\Delta S \ge 0$ .

Considérons maintenant un système fermé qui ne peut échanger de l'énergie que sous forme de travail avec un système purement mécanique (sans entropie). L'ensemble formé par les deux systèmes est isolé et, en appliquant le principe précédent, on obtient  $\Delta S + \Delta S_{\text{système mécanique}} \geq 0$ . Un système mécanique n'ayant pas d'entropie, on retrouve  $\Delta S \geq 0$ .

On peut généraliser à toute transformation adiabatique, au cours de laquelle le système ne reçoit que du travail (mais pas de chaleur ni de matière), car n'importe quel travail pourrait en principe être fourni à l'identique par un système purement mécanique.

### 2.5.3 Équilibre thermique et température

Considérons un système isolé d'énergie U fixée, formé de deux systèmes  $\alpha$  et  $\beta$  en contact et pouvant échanger de l'énergie sous forme de chaleur, c'est-à-dire *via* les interactions au
niveau microscopique dans la zone de contact, voir figure 2.4. La répartition de l'énergie Uentre les deux sous-systèmes n'est pas fixée *a priori*;  $U_{\alpha}$  l'énergie du sous-système  $\alpha$  est une variable libre de fluctuer. (L'énergie de  $\beta$  fluctue aussi mais sa valeur  $U_{\beta} = U - U_{\alpha}$  se déduit directement de celle de  $U_{\alpha}$ .)



FIGURE 2.4 – Un système isolé constitué de deux sous-systèmes pouvant échanger de l'énergie.

Afin d'alléger les notations, les dépendances en V et N des entropies, non-pertinentes ici, seront omises. D'après l'encadré 2.6, la valeur d'équilibre de  $U_{\alpha}$  est celle qui maximise l'entropie  $S(U, U_{\alpha})$  qu'aurait le système si  $U_{\alpha}$  était fixée, c'est-à-dire si les deux sous-systèmes ne pouvaient pas échanger d'énergie. Par la propriété d'additivité, l'entropie à  $U_{\alpha}$  fixée est

$$S(U, U_{\alpha}) = S_{\alpha}(U_{\alpha}) + S_{\beta}(U - U_{\alpha}), \qquad (2.18)$$

où  $S_{\alpha}(U_{\alpha})$  et  $S_{\beta}(U_{\beta})$  sont les entropies qu'auraient les parties  $\alpha$  et  $\beta$  si elles étaient isolées avec l'énergie  $U_{\alpha}$  ou  $U_{\beta}$ . La valeur de  $U_{\alpha}$  à l'équilibre maximise cette fonction. On se rappelle que U est fixée, et on obtient donc,

$$\frac{\partial S}{\partial U_{\alpha}}\Big|_{U} = 0 = \frac{\partial S_{\alpha}}{\partial U_{\alpha}} + \frac{\partial S_{\beta}}{\partial U_{\beta}} \times \frac{\partial U_{\beta}}{\partial U_{\alpha}}\Big|_{U}.$$
(2.19)

Or  $\frac{\partial U_{\beta}}{\partial U_{\alpha}}\Big|_{U} = -1$  car  $U_{\beta} = U - U_{\alpha}$ . Finalement, la valeur de  $U_{\alpha}$  à l'équilibre est telle que

$$\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial U_{\alpha}} = \frac{\partial S_{\beta}}{\partial U_{\beta}}.$$
(2.20)

Nous savons d'autre part de la thermodynamique et de la définition d'une échelle de température que pour deux systèmes en contact pouvant échanger de l'énergie, à l'équilibre on doit avoir égalité des températures :

$$T_{\alpha} = T_{\beta}.\tag{2.21}$$

Les grandeurs  $\frac{\partial S}{\partial U}$  et T sont donc nécessairement liées de façon univoque, c'est-à-dire que  $\frac{\partial S}{\partial U}$  doit être une fonction de T. On peut montrer que pour retrouver les dépendances correctes en T dans des équations d'état connues, il faut définir la température comme

Encadré 2.7: Définition de la température
$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}\Big|_{V,n}$$

*Remarque :* À ce point de la théorie, on pourrait prendre une autre définition de la température, mais il faudrait alors changer toutes les formules de thermodynamique, et toutes les graduations des thermomètres! L'expression donnée est par exemple compatible avec le cours de L2 : pour une transformation isochore réversible d'un fluide, on a  $dU = \delta Q = T dS$ , ce qui est bien l'expression indiquée.

#### 2.5.4 Equilibre mécanique et pression

On cherche à présent à relier la dérivée de l'entropie par rapport au volume, à la pression. On omet cette fois-ci pour alléger les notations les dépendances en n de l'entropie.

Considérons un système de volume V, d'énergie U et d'entropie S(U, V), fermé sur une face par une cloison mobile de surface  $\mathcal{A}$ . La position de la cloison est repérée par la variable  $x = V/\mathcal{A}$ . Sur la cloison une force est exercée par un système purement mécanique, c'està-dire sans entropie, représentée par un ressort sur la figure 2.5. On note  $E_p(x)$  l'énergie potentielle associée à cette force. L'ensemble {système+système mécanique} est isolé, son énergie totale

$$E = U + E_{\rm p}(x)$$

est constante; en particulier, l'énergie interne  $U = E - E_{\rm p}(x)$  dépend de x.



FIGURE 2.5 – On considère un système à gauche sur la surface duquel un système mécanique schématisé par un ressort exerce une force.

La position de la cloison x n'est pas fixée; c'est une variable libre macroscopique dont la valeur à l'équilibre doit maximiser l'entropie qu'aurait le système si x était fixé. On trouve donc la valeur d'équilibre de x en écrivant que la dérivée par rapport à x de l'entropie du système contraint (à x fixé) est nulle, sachant que le volume  $V = \mathcal{A}x$  et l'énergie interne  $U = E - E_{\rm p}(x)$  dépendent de x.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ S(U = E - E_{\rm p}(x), V = \mathcal{A}x) \right] = 0 = \frac{\partial S}{\partial U} \Big|_{V} \times \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{U} \times \frac{\partial V}{\partial x}.$$
 (2.22)

Or  $\frac{\partial S}{\partial U}\Big|_{V} = \frac{1}{T}$ ,  $\frac{\partial V}{\partial x} = \mathcal{A}$  et  $\frac{\partial U}{\partial x} = -\frac{\partial E_{\mathrm{p}}}{\partial x}$  (on rappelle que E est fixé). On a donc

$$-\frac{\partial E_{\rm p}}{\partial x} + \mathcal{A}T \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_{U} = 0 \tag{2.23}$$

Or à l'équilibre, on sait que la force exercée par le ressort  $-\frac{\partial E_{\rm p}}{\partial x}\vec{e_x}$  doit être compensée par la force de pression qu'exerce le système sur sa cloison  $p\mathcal{A}\vec{e_x}$ . On en déduit,

Encadré 2.8 : Définition de la pression  $p = T \frac{\partial S}{\partial V} \bigg|_{U,n}$ 

Pour une application pratique de cette formule, reprenons l'exemple du gaz sur réseau. À partir de l'entropie du gaz (2.16), on peut calculer la pression du gaz :

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = k_{\rm B} \Big[ \lambda \ln(\lambda V) + \lambda - \lambda \ln(\lambda V - N) - \lambda \Big] = -\lambda k_{\rm B} \ln \frac{\lambda V - N}{\lambda V} = -\lambda k_{\rm B} \ln \Big[ 1 - \frac{N}{\lambda V} \Big].$$

On remarque en particulier que si on prend la limite  $\lambda \to \infty$ , on obtient l'équation des gaz parfaits :

$$\frac{p}{T} = k_{\rm B} \frac{N}{V}.\tag{2.24}$$

Ce n'est pas étonnant de retrouver un gaz parfait : si  $\lambda \to \infty$ , c'est-à-dire si le nombre de cases disponibles par unité de volume diverge, le système devient semblable à un système où les particules ont des positions continues et n'interagissent pas, c'est-à-dire à un gaz parfait. Ce qui est remarquable, c'est qu'il est possible de retrouver aussi facilement cette loi empirique de la thermodynamique à partir du seul postulat de Boltzmann,  $S = k_{\rm B} \ln \Omega$ . (En fait, il est délicat de parler de température dans un système sans énergie. Pour compléter le calcul, il faudrait prendre en compte l'énergie cinétique des particules; on trouverait que  $\Omega$  est multiplié par une fonction de E et de N (pas de V!) et l'expression de p/T serait inchangée.)

#### 2.5.5 Potentiel chimique

On montre facilement en analogie avec ce qui a été fait pour l'équilibre thermique, que lorsque deux sous-systèmes  $\alpha$  et  $\beta$  d'un système isolé fermé échangent des particules (et donc de l'énergie, car il est impossible d'échanger des particules sans échanger d'énergie), alors la répartition des particules entre les deux sous-systèmes à l'équilibre est telle que

$$\frac{\partial S_{\alpha}}{\partial n^{(\alpha)}} = \frac{\partial S_{\beta}}{\partial n^{(\beta)}},\tag{2.25}$$

où  $n^{(\alpha)}$  et  $n^{(\beta)}$  sont les quantités de matière dans les deux sous-systèmes. On introduit le potentiel chimique,

Encadré 2.9: Définition du potentiel chimique
$$\mu = -T \frac{\partial S}{\partial n} \Big|_{U,V}$$

À l'équilibre, la température est la même dans les deux sous-systèmes, et la répartition des particules est telle que

$$\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)},\tag{2.26}$$

où  $\mu^{(\alpha)}$  et  $\mu^{(\beta)}$  sont les potentiels chimiques dans les deux sous-systèmes.

Notons que pour un système formé d'un mélange de plusieurs espèces, l'entropie dépend des quantités de matière de chacune des espèces :

$$S = S(U, V, n_1, n_2, \ldots)$$
(2.27)

où  $n_1$ ,  $n_2$ , etc. sont les quantités de matière des espèces 1, 2, etc. On doit alors définir le potentiel chimique de chaque constituant comme

$$\mu_i = -T \frac{\partial S}{\partial n_i} \bigg|_{U,V,n_{i \neq i}}.$$
(2.28)

Dans un système constitué d'un mélange des espèces 1 et 2, séparé en deux sous-systèmes  $\alpha$  et  $\beta$ , il y a quatre quantités de matière intéressantes :  $n_1^{(\alpha)}$ ,  $n_2^{(\alpha)}$ ,  $n_1^{(\beta)}$  et  $n_2^{(\beta)}$ . Il y a aussi quatre potentiels chimiques  $\mu_1^{(\alpha)}$ ,  $\mu_2^{(\alpha)}$ ,  $\mu_1^{(\beta)}$  et  $\mu_2^{(\beta)}$ . Si les deux sous-systèmes sont séparés par une membrane laissant passer l'espèce 1 mais pas l'espèce 2, il y a trois quantités de matières fixées et constantes qui sont  $n_2^{(\alpha)}$ ,  $n_2^{(\beta)}$  et  $n_1^{(\alpha)} + n_1^{(\beta)}$ . Par contre,  $n_1^{(\alpha)}$  est une variable libre (ainsi que  $n_1^{(\beta)}$ ). Sa valeur d'équilibre est déterminée par l'égalité  $\mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)}$ . Il n'y a par contre aucune raison de supposer *a priori* que  $\mu_2^{(\alpha)}$  est égal à  $\mu_2^{(\beta)}$ .

#### 2.5.6 Résumé des conditions d'équilibre

On résume les propriétés d'équilibre que l'on vient de voir :

Encadré 2.10: Conditions d'équilibre importantes

On considère deux systèmes en contact, l'ensemble étant isolé.

- Si les deux systèmes peuvent échanger de l'énergie, alors leurs températures sont égales à l'équilibre.
- Si les deux systèmes sont séparés par une interface mobile (ou déformable) et peuvent ainsi échanger du volume, alors leurs pressions sont égales à l'équilibre.
- Si les deux systèmes peuvent échanger des particules d'une certain espèce, alors leurs potentiels chimiques pour l'espèce échangée sont égaux à l'équilibre.

*Remarque :* deux systèmes qui peuvent échanger du volume ou des particules peuvent aussi échanger de l'énergie : en plus de l'égalité de pression ou de potentiel chimique, il y aura également égalité de température à l'équilibre.

## 2.6 Identité thermodynamique

#### 2.6.1 Cas d'un fluide simple

Nous avons défini les dérivées partielles de S(U, V, n). Nous pouvons écrire sa différentielle

Encadré 2.11: Identité thermodynamique

La différentielle de l'entropie S(U, V, n) d'un système simple s'écrit

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}U + \frac{p}{T}\,\mathrm{d}V - \frac{\mu}{T}\,\mathrm{d}n.$$

Cette relation s'appelle l'identité thermodynamique.

*Remarques* :

- Cette relation donne la différence d'entropie dS entre deux états infiniment voisins (U, V, n) et (U + dU, V + dV, n + dn). Elle peut également être vue comme une manière compacte d'écrire que  $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}\Big|_{V,n}, \frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_{U,n}$  et  $\frac{\mu}{T} = -\frac{\partial S}{\partial n}\Big|_{U,V}$ . • Pour un système contenant plusieurs espèces 1, 2, 3, ..., l'entropie dépend de plusieurs
- quantités de matières  $S = S(U, V, n_1, n_2, n_3, ...)$  et a pour différentielle

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu_1}{T} dn_1 - \frac{\mu_2}{T} dn_2 - \frac{\mu_3}{T} dn_3 - \cdots$$
(2.29)

La température étant une grandeur positive, on voit que S est une fonction croissante de U. Il est donc possible d'inverser S(U, V, n) vis à vis de la variable U qui peut ainsi s'exprimer comme une fonction de S, V, n. La différentielle de U(S, V, n) est obtenue directement à partir de l'identité thermodynamique :

Encadré 2.12 : Différentielle de U

Pour un système dont les seules variables sont n, V et U, on a

$$dU = T dS - p dV + \mu dn.$$
(2.30)

Autrement dit, les dérivées premières de la fonction U(S, V, n) sont

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,n} = T, \qquad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,n} = -p, \qquad \left. \frac{\partial U}{\partial n} \right|_{S,V} = \mu.$$
 (2.31)

*Remarque :* comme il est bien connu que les variables « naturelles » de l'entropie sont U, V, n, il nous arrivera, pour alléger, d'écrire  $\frac{\partial S}{\partial U}$  à la place de l'écriture précise  $\frac{\partial S}{\partial U}\Big|_{V,n}$ .

Attention toutefois lors de calcul de dérivée partielle au jeu de variables utilisé. Par exemple, pour un gaz parfait monoatomique, on a  $U = \frac{3}{2}nRT$ . On ne peut cependant pas déduire de l'encadré précédent que  $p \rightarrow 0$  ou que  $\mu \rightarrow 3RT$ . La raison est que (2.31) donne les dérivées de la fonction U(S, V, n), à S constant, et non les dérivées de la fonction U(T, V, n), à T constant.

#### 2.6.2Identité thermodynamique généralisée

L'entropie peut dépendre d'autres grandeurs physiques en plus de U, V et de la quantité de chacun des constituants, par exemple la charge totale q, l'aire d'une interface  $\mathcal{S}$ , ses dimensions pour un objet solide. Les variables naturelles de l'entropie sont des grandeurs physiques conservées pour un système isolé et fermé, qui sont définis en dehors de la thermodynamique (grandeurs mécaniques, géométriques,...), et qui sont le plus souvent extensives.

Pour chaque variable naturelles de l'entropie on peut définir une grandeur conjuguée. Encadré 2.13 : Identité thermodynamique généralisée

Si l'entropie dépend d'une variable X, alors on définit la grandeur conjuguée  $f_X$  à partir de la différentielle de S(U, X, ...) ou de U(S, X, ...):

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{f_X}{T} dX + \cdots \qquad \text{ou} \qquad dU = T dS + f_X dX + \cdots$$

C'est l'identité thermodynamique généralisée. En terme de dérivées partielles :

$$f_X = -T \frac{\partial S}{\partial X} \bigg|_{U,\dots} = \frac{\partial U}{\partial X} \bigg|_{S,\dots}.$$

Le travail reçu par le système au cours d'une transformation réversible faisant varier X d'une quantité infinitésimale dX est

$$\delta W_{\text{rév}} = f_X \, \mathrm{d}X.$$

L'expression du travail réversible se comprend comme dans la section 2.5.4 : on considère que le système est relié à un dispositif purement mécanique (sans entropie) capable de modifier la valeur de X en fournissant au système un travail  $\delta W_{\text{rév}}$ , et que l'ensemble système + dispositif mécanique est isolé et subit une transformation réversible. Alors, on a dS = 0 et  $dU = \delta W_{\text{rév}}$ . En insérant dans la première équation de l'encadré 2.13, on obtient la troisième équation.

Lorsque la quantité X est le volume V, la grandeur conjuguée  $f_V$  est -p; on retrouve l'identité thermodynamique habituelle, ainsi que l'expression du travail de pression réversible  $\delta W_{\text{rév}} = -p \, \mathrm{d}V.$ 

Prenons maintenant l'exemple d'une tige d'acier de longueur L. Le travail qu'il faut fournir pour allonger la tige de dL de façon réversible est  $\delta W_{\text{rév}} = f \, dL$  où f est la force de rappel que génère la tige due à son élasticité. (Il faut appliquer une force égale à la force de rappel pour que la transformation soit réversible; pour une transformation non-réversible, le travail serait plutôt  $f_{\text{ext}} \, dL$  avec  $f_{\text{ext}}$  la force extérieure appliquée à la tige.). L'identité thermodynamique pour cette tige est donc  $dU = T \, dS + f \, dL$  ou  $dS = \frac{1}{T} dU - \frac{f}{T} dL$ .

#### 2.6.3 Entropie et chaleur

Lors d'une transformation infinitésimale à n fixé, on a en toute généralité

$$\mathrm{d}U = \delta Q + \delta W,\tag{2.32}$$

où  $\delta Q$  et  $\delta W$  sont les quantités d'énergie reçues par le système sous forme de chaleur et sous forme de travail. Pour une transformation quasistatique, la valeur de dU est également donnée par l'identité thermodynamique; d'après l'encadré 2.13,

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S + \delta W_{\mathrm{rév}}.\tag{2.33}$$

Dans le cas d'un fluide,  $\delta W_{\text{rév}} = -p \, dV$ . Pour un fil,  $\delta W_{\text{rév}} = f \, dL$ , etc. Dans des cas complexes,  $\delta W_{\text{rév}}$  peut être une somme de plusieurs contributions.

Si la transformation est de plus réversible, on a par définition  $\delta W = \delta W_{\text{rév}}$ . On en déduit, en comparant les deux équations précédentes, que la chaleur reçue lors d'une transformation réversible est  $\delta Q_{\text{rév}} = T \, \mathrm{d}S$ .

Cette expression de la chaleur est en fait plus générale :

Encadré 2.14: Variation d'entropie et chaleur reçue

Pour une transformation infinitésimale réversible ou, plus généralement, une transformation infinitésimale quasistatique telle que  $\delta W = \delta W_{\text{rév}}$ , on a

 $\delta Q = T \, \mathrm{d}S.$ 

Par exemple, pour un fluide, la condition  $\delta W = \delta W_{\text{rév}}$  revient à avoir dV = 0 ou  $p = p_{\text{ext}}$ : on voit alors que  $\delta Q = T dS$  est valable pour une transformation quasistatique telle que l'équilibre mécanique entre le système et l'extérieur est réalisé à tout instant, même si la transformation est irréversible. C'est en fait le cas le plus courant; en pratique, on peut considérer que le système est en équilibre mécanique avec l'extérieur dans la plupart des transformations quasistatiques.

## 2.7 Utilisation pratique de la statistique microcanonique

La démarche à suivre pour étudier un système en microcanonique est toujours la même :

Encadré 2.15 : La démarche à suivre

Pour un système donné,

- Calculer le nombre  $\Omega$  de microétats en fonction des variables macroscopiques (U, V, n, etc.) Ce calcul fait intervenir des problèmes de combinatoire et, très souvent, des binomiaux et des factorielles apparaissent.
- Calculer l'entropie  $S = k_{\rm B} \ln \Omega$ . On utilise souvent la formule de Stirling.
- Calculer les paramètres thermodynamiques. À l'aide de l'identité thermodynamique  $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dn + \cdots$ , on peut calculer  $T, p, \mu$ , etc. en dérivant l'entropie par rapport à ses paramètres.
- À l'étape précédente, on a calculé T(U, V, n, ...). En inversant cette relation, on obtient U(T, V, n, ...), ce qui est plus pratique. On peut alors calculer d'autres quantités thermodynamiques comme la capacité thermique  $C_V = \partial U/\partial T$ .

Pour mettre en pratique cette démarche, nous l'appliquons à l'étude de deux systèmes très simples. L'un, le modèle de Langmuir est présenté dans une vidéo. L'autre est le système à deux niveaux.

#### 2.7.1 Le système à deux niveaux

On considère un système isolé constitué de N particules fixes. (Par exemple, ce sont les atomes d'un solide.) On suppose que ces particules peuvent être dans deux états :

- le fondamental, d'énergie 0,
- l'état excité, d'énergie  $\epsilon > 0$ ,

et on néglige l'énergie d'interaction entre particules. Par exemple, un métal paramagnétique plongé dans un champ magnétique  $\vec{B}$  peut être vu comme un système à deux niveaux. Chaque atome possède un moment magnétique; dans le fondamental, ce moment est aligné avec le champ  $\vec{B}$  et dans l'état excité il est opposé au champ  $\vec{B}$ .

On cherche à déterminer le nombre  $\Omega(N, U)$  de microétats pour un macroétat caractérisé par son nombre N de particules et son énergie U.

Les valeurs possibles de l'énergie U du système sont  $0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, \ldots, N\epsilon$ : le système a l'énergie  $U = M\epsilon$  lorsque M particules sont dans l'état excité et N - M dans le fondamental. Il y a un seul microétat d'énergie nulle (toutes les particules sont dans le fondamental). Il y a N microétats d'énergie  $\epsilon$  (il n'y a qu'une particule excitée, mais ce peut-être n'importe laquelle dans le système).

De manière générale  $\Omega(N, U)$  est donné par le nombre de manière de choisir les  $U/\epsilon$  particules excitées dans le système. Cet  $\Omega$  est donc donné par un binomial, comme dans la section précédente :

$$\Omega(N,U) = \binom{N}{U/\epsilon},\tag{2.34}$$

à comparer à (2.3).

A partir de là, tous les calculs sont similaires à ceux de la section précédente, et on se contente ici de donner quelques résultats. On calcule l'entropie  $S = k_{\rm B} \ln \Omega$  comme avant, avec l'aide de la formule de Stirling, et on trouve

$$S = k_{\rm B} \Big[ N \ln N - \frac{U}{\epsilon} \ln \frac{U}{\epsilon} - \left( N - \frac{U}{\epsilon} \right) \ln \left( N - \frac{U}{\epsilon} \right) \Big], \qquad (2.35)$$

à comparer à (2.16).

A partir de l'entropie, on peut obtenir la température T(N, U) du système

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{k_{\rm B}}{\epsilon} \ln \frac{N\epsilon - U}{U}.$$
(2.36)

On peut alors inverser cette relation pour avoir l'énergie interne U(N,T) du système, puis calculer la capacité thermique  $C = \partial U/\partial T$ , etc. Dans le cas où le système à deux niveaux est un système magnétique, on peut aussi déterminer l'aimantation du système en fonction de la température et retrouver la formule de Curie : dans la limite des faibles champs  $\vec{B}$  et des hautes températures T, l'aimantation est proportionnelle  $\vec{B}/T$ .

# Chapitre 3

## Fonctions thermodynamiques

Le critère d'évolution vers l'équilibre d'un système isolé est connu : d'après le second principe, l'entropie S du système devient maximale.

En pratique, on considère souvent des systèmes en contact avec un réservoir de chaleur, c'est-à-dire un thermostat, ou un réservoir de chaleur et de volume, c'est-à-dire un thermostat + pressostat. (D'autres types de réservoirs sont évidemment possibles.) On note, de manière générique, le réservoir par la lettre  $\mathcal{R}$ . Dans ces cas-là, l'entropie du système n'est pas maximale, et on a besoin d'un nouveau critère pour déterminer l'équilibre.

La manière de faire consiste à considérer l'entropie totale de l'*univers*, c'est-à-dire du système avec le réservoir :

$$S_{\text{univers}} = S + S_{\mathcal{R}}.\tag{3.1}$$

L'univers peut alors être considéré comme isolé, et on peut appliquer le second principe :

 $\Delta S_{\text{univers}} \ge 0, \qquad S_{\text{univers}} \text{ est maximale à l'équilibre.}$ (3.2)

Dans ce chapitre, nous allons mettre l'inégalité (3.2) sous une forme plus pratique. Ceci nous conduira à introduire les fonctions thermodynamiques F et G, qui se révéleront être extrêmement commodes. En particulier, les *relations de Maxwell* avec les fonctions F et Get autres conduisent à des relations non-intuitives sur les propriétés thermodynamiques des systèmes, caractérisés par les coefficients calorimétriques et thermoélastiques.

## 3.1 Réservoirs : thermostat, pressostat

Commençons par rappeler les définitions et propriétés des réservoirs.

	Encadré 3.1 : I	$\mathbf{R}$ éserv	oirs	
• Un <i>réservoir de chaleur</i> , ou <i>thermostat</i> est un système qui peut recevoir ou fournir de la chaleur sans que sa température ne change :				
	$\mathrm{d}T_\mathcal{R}$	= 0	quel que soit $\delta Q_{\mathcal{R}}$	$T_{\mathcal{R}}$ : température du réservoir $\delta Q_{\mathcal{R}}$ : chaleur reçue par le réservoir
• Un <i>réservoir de volume</i> , ou <i>pressostat</i> est un système dont le volume peut changer sans que sa pression ne change.				
	$\mathrm{d}p_{\mathcal{R}}$	$z_{2} = 0$	quels que soit $\mathrm{d}V_{\mathcal{R}}$	$p_{\mathcal{R}}$ : pression du réservoir $\mathrm{d}V_{\mathcal{R}}$ : volume reçu par le réservoir

• Un *réservoir de particules* ou *réservoir de matière* est un système qui peut recevoir ou fournir de la chaleur et de la matière sans que sa température ou son potentiel chimique ne change.

 $dT_{\mathcal{R}} = 0$ ,  $d\mu_{\mathcal{R}} = 0$  quels que soient  $\delta Q_{\mathcal{R}}$  et  $dn_{\mathcal{R}}$   $\mu_{\mathcal{R}}$ : potentiel chimique du réservoir  $dn_{\mathcal{R}}$ : matière reçue par le réservoir

On suppose toujours qu'un réservoir est en équilibre interne (toutes ses variables thermodynamiques sont donc bien définies). Les transformations subies par un réservoir sont donc toujours supposées quasistatiques.

Remarques :

- Les réservoirs sont des systèmes idéaux, on ne peut en fabriquer que des approximations.
- En général, un réservoir physique est un « gros » système. Par exemple, l'océan fait un excellent thermostat (si on réalise une réaction exothermique dans une éprouvette plongée dans l'océan, l'océan va recevoir de la chaleur mais sa température ne va pas changer). De même, l'atmosphère fait un excellent pressostat.
- Un exemple de « petit » thermostat est un mélange d'eau et de glace, qui est donc forcément à 0° C : si on fournit de la chaleur à ce système, un peu de glace fond, mais la température ne change pas. De même, quand on fait la cuisine, un « bain Marie » est un thermostat à 100° C.

## 3.2 Équilibre d'un système en contact avec un réservoir

Dans cette partie nous allons considérer la situation représentée sur la figure 3.1.



FIGURE 3.1 – Le système considéré (en bleu) échange de l'énergie, et éventuellement du volume, avec un réservoir (en orange), et reçoit par ailleurs de l'énergie sous forme de travail d'un dispositif mécanique (sans entropie). L'ensemble {système + réservoir } est isolé.

#### 3.2.1 Variation d'entropie du réservoir

Nous considérons la transformation la plus générale que peut subir le système. Appliquons d'abord le premier principe au système. Le travail que le système reçoit du réservoir est  $W_{\mathcal{R}} = -p_{\mathcal{R}}\Delta V$  avec  $\Delta V$  la variation de volume due au contact avec le réservoir. On a donc,

$$\Delta U = W - p_{\mathcal{R}} \Delta V + Q \tag{3.3}$$

où Q est la chaleur fournie par le réservoir et W le travail du dispositif mécanique (voir figure 3.1). D'autre part, l'identité thermodynamique appliquée au réservoir implique que,

$$\Delta S_{\mathcal{R}} = \frac{\Delta U_{\mathcal{R}}}{T_{\mathcal{R}}} + \frac{p_{\mathcal{R}}}{T_{\mathcal{R}}} \Delta V_{\mathcal{R}}$$
(3.4)

car  $T_{\mathcal{R}}$  et  $p_{\mathcal{R}}$  sont constants pour un réservoir. Par conservation du volume, on a  $\Delta V + \Delta V_{\mathcal{R}} = 0$ . En appliquant le premier principe à l'ensemble {système + réservoir}, on a aussi  $\Delta U + \Delta U_{\mathcal{R}} = W$ . On déduit alors de (3.3) que,

$$\Delta U_{\mathcal{R}} = W - \Delta U = p_{\mathcal{R}} \Delta V - Q = -p_{\mathcal{R}} \Delta V_{\mathcal{R}} - Q, \qquad (3.5)$$

et au final, dans (3.4),

Encadré 3.2: Variation d'entropie d'un réservoir

Lorsqu'un système reçoit une chaleur Q d'un réservoir  $\mathcal{R}$  à la température  $T_{\mathcal{R}}$ , la variation d'entropie du réservoir est

$$\Delta S_{\mathcal{R}} = -\frac{Q}{T_{\mathcal{R}}}.$$

*Remarques* :

- Cette relation est très générale; en particulier, on n'a nulle part supposé que la transformation était quasistatique, ou réversible.
- Cette relation reste valable si le système échange une chaleur Q' avec un autre dispositif, en plus de la chaleur Q échangée avec le réservoir. Pour le voir, il suffit de remplacer partout W par W + Q' dans le calcul ci-dessus.
- Le calcul précédent se généralise facilement au cas où le système échange avec le réservoir une autre quantité conservée X que le volume, par exemple des molécules, ou des charges, ou de la surface. Dans ce cas, on remplace dans les équations précédentes tous les termes en  $-p_R\Delta V$  par  $-f_{X,R}\Delta X$  où  $f_{X,R}$  est la quantité conjuguée de X, constante pour un réservoir, par exemple le potentiel chimique si X est une quantité de molécules, un potentiel électrostatique si X est une charge, une tension de surface si X est une aire. On obtient que quelle soit la grandeur X échangée, la variation d'entropie du réservoir est donnée par la relation de l'encadré.

#### 3.2.2 Inégalité de Clausius

En utilisant que l'entropie de l'ensemble isolé {système + réservoir + dispositif mécanique} ne peut que croître, et que l'on peut toujours supposer le dispositif mécanique comme étant purement mécanique et donc sans entropie, on a  $\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S + \Delta S_{\mathcal{R}} \ge 0$ , et on obtient directement la célèbre inégalité de Clausius :

#### Encadré 3.3: augmentation minimale d'entropie

Pour tout système pouvant échanger de la chaleur avec un unique réservoir à la température  $T_{\mathcal{R}}$ , on a

$$\Delta S \ge \frac{Q}{T_{\mathcal{R}}},$$

l'égalité n'ayant lieu que pour une transformation réversible.

Si le système est en contact avec trois réservoirs de températures  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$ , et qu'il reçoit les chaleurs  $Q_1$ ,  $Q_2$  et  $Q_3$  de ces trois réservoirs, le raisonnement ci-dessus se généralise :

$$\Delta S \ge \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3}.$$
(3.6)

*Remarque* : On peut écrire la variation d'entropie du système sous la forme  $\Delta S = \Delta S_{\text{univers}} - \Delta S_{\mathcal{R}}$ . On appelle parfois  $-\Delta S_{\mathcal{R}} = Q/T_{\mathcal{R}}$  « l'entropie échangée » (avec le réservoir), et  $\Delta S_{\text{univers}}$  « l'entropie créée » qui ne peut être que positive.

#### 3.2.3 Potentiels thermodynamiques

On considère toujours la situation de la figure 3.1 : le système reçoit une chaleur Q, un volume V, et peut-être d'autres quantités de la part d'un réservoir  $\mathcal{R}$ , et reçoit en plus un travail W d'un autre dispositif. On a montré d'une part  $\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S + \Delta S_{\mathcal{R}} =$  $\Delta S - Q/T_{\mathcal{R}} \ge 0$  et d'autre part que la variation d'énergie du système est donnée par (3.3) qui implique  $Q = \Delta U - W + p_{\mathcal{R}} \Delta V$ . En combinant les deux, on obtient que

$$-T_{\mathcal{R}}\Delta S_{\text{univers}} = -T_{\mathcal{R}}\Delta S + \Delta U - W + p_{\mathcal{R}}\Delta V = \Delta \left(U - T_{\mathcal{R}}S + p_{\mathcal{R}}V\right) - W \le 0.$$
(3.7)

En pratique, deux situations sont particulièrement intéressantes :

- le système n'échange que de la chaleur avec le réservoir (V est fixé); le réservoir est alors un thermostat
- le système échange de la chaleur et du volume; le réservoir est alors un thermostat et pressostat.

Nous pouvons alors définir le potentiel thermodynamique pour chacun de ces deux cas.

Le potentiel thermodynamique  $\Phi$  est tel que au cours d'une transformation du système,

$$\Delta \Phi - W = -T_{\mathcal{R}} \Delta S_{\text{univers}}.$$

de sorte que

$$\Delta \Phi \leq W$$

Cette inégalité devient une égalité si et seulement si la transformation est réversible. Si le système n'échange pas de travail (W = 0), on voit que  $\Phi$  est minimal à l'équilibre.

• Si le système n'échange que de la chaleur avec un thermostat,

$$\Phi = U - T_{\mathcal{R}}S.$$

• Si le système échange de la chaleur et du volume, avec un thermostat + pressostat,

$$\Phi = U - T_{\mathcal{R}}S + p_{\mathcal{R}}V.$$

Remarques :

- Le potentiel thermodynamique  $\Phi$  n'est pas une fonction d'état, puisqu'il dépend de l'état du système (U, S, V) et de celui du réservoir  $(T_{\mathcal{R}}, \text{ et } p_{\mathcal{R}} \text{ si le réservoir est un pressostat}).$
- On peut généraliser et définir un potentiel thermodynamique pour un système qui échange avec un réservoir de l'énergie et une quantité X autre que le volume,  $f_{X,\mathcal{R}}$ étant la quantité conjuguée de X constante pour le réservoir. On montre alors que  $-T_{\mathcal{R}}\Delta S_{\text{univers}} = \Delta (U - T_{\mathcal{R}}S - f_{X,\mathcal{R}}X) - W \leq 0$  et on peut définir un potentiel thermodynamique  $\Phi = U - T_{\mathcal{R}}S - f_{X,\mathcal{R}}X$ , tel que  $\Delta \Phi \leq W$ . On voit donc que la définition du potentiel thermodynamique dépend du type d'échange existant entre le système et le réservoir.

Pour un système dont les seuls échanges sont avec un réservoir  $\mathcal{R}$ , on a, à l'équilibre thermodynamique,

$$T = T_{\mathcal{R}}$$
 si le système échange de la chaleur avec le réservoir,

 $p = p_{\mathcal{R}}$  si le système échange chaleur et volume avec le réservoir.

(Ceci se généralise à d'autres quantités que le système pourrait échanger avec le réservoir.)

Montrons que  $T = T_{\mathcal{R}}$  à l'équilibre thermodynamique si le système échange de l'énergie avec le réservoir. Pour cela, trouvons la valeur de U qui minimise  $\Phi$ , tous les autres paramètres étant fixés ; à l'équilibre thermodynamique, le minimum est atteint et on doit avoir  $\frac{\partial \Phi}{\partial U} = 0$ . Si le réservoir est un thermostat,  $\Phi = U - T_{\mathcal{R}}S$ . Si c'est aussi un pressostat, il faut ajouter le terme  $p_{\mathcal{R}}V$ , mais ce terme est constant puisqu'on ne fait varier que U. On a donc, dans tous les cas,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial U} = 1 - T_{\mathcal{R}} \frac{\partial S}{\partial U} = 1 - \frac{T_{\mathcal{R}}}{T},\tag{3.8}$$

et on retrouve bien  $T = T_{\mathcal{R}}$ .

On montre de même (exercice) que pour un système qui échange chaleur et volume avec un réservoir, on retrouve  $T = T_{\mathcal{R}}$  et  $p = p_{\mathcal{R}}$  à l'équilibre en minimisant  $\Phi$  par rapport aux variables U et V.

#### 3.2.4 Énergie libre et enthalpie libre

On introduit la fonction thermodynamique (fonction d'état)

$$F = U - TS, (3.9)$$

appelée énergie libre. Pour un système en contact uniquement avec un thermostat et subissant une transformation telle que les températures du système initiales et finales sont égales à  $T_{\mathcal{R}} = T$ , on a

$$\Delta F = \Delta (U - TS) = \Delta (U - T_{\mathcal{R}}S) = \Delta \Phi.$$

(Cette égalité est vraie même si la température du système varie au cours de la transformation.) Un cas particulier (mais important) de l'encadré 3.4 est donc : Encadré 3.5: Énergie libre

On introduit la fonction d'état « énergie libre » d'un système par

$$F = U - TS.$$

Lorsqu'un système subit une transformation au cours de laquelle les seuls échanges de chaleur sont avec un thermostat à la température  $T_{\mathcal{R}}$ , et telle que les températures initiale et finale T sont égales à  $T_{\mathcal{R}}$ , on a

$$\Delta F \leq W$$

Cette inégalité devient une égalité si et seulement si la transformation est réversible. Si la continue préchange de transfil  $(W_{int}, 0)$  en coit que E est minimale à l'égalité

Si le système n'échange pas de travail (W = 0), on voit que F est minimale à l'équilibre thermodynamique.

Remarque : L'inégalité de l'encadré est souvent écrite dans l'autre sens :  $-W \leq -\Delta F$ . La quantité -W est le travail fourni par le système, et représente donc le travail utile que l'on récupère d'une machine. Ce travail est inférieur à la diminution  $-\Delta F$  de l'énergie libre de la machine. L'énergie libre est donc bien l'énergie qu'il est envisageable de récupérer pour fournir un travail utile, celle qui est « libre ».

De même, on introduit la fonction thermodynamique (fonction d'état)

$$G = U + pV - TS, (3.10)$$

appelée enthalpie libre. Pour une transformation telle que les températures initiale et finale sont égales à  $T_{\mathcal{R}}$ , et les pressions initiale et finale égales à  $p_{\mathcal{R}}$ , on a  $\Delta G = \Delta (U - T_{\mathcal{R}}S + p_{\mathcal{R}}V)$ . On obtient donc :

Encadré 3.6: Système en contact avec un thermostat et un pressostat

On introduit la fonction d'état « enthalpie libre » d'un système par

$$G = U + pV - TS.$$

Lorsqu'un système en contact avec un thermostat à la température  $T_{\mathcal{R}}$  et un pressostat à la pression  $p_{\mathcal{R}}$  subit une transformation au cours de laquelle il reçoit un travail W en plus du travail reçu du pressostat, et telle que les températures initiale et finale sont égales à  $T_{\mathcal{R}}$ , et les pressions initiale et finale sont égales à  $p_{\mathcal{R}}$ , on a

$$\Delta G \leq W.$$

Cette inégalité devient une égalité si et seulement si la transformation est réversible.

Si le système n'échange pas de travail en plus de celui échangé avec le pressostat (W = 0), on voit que G est minimale à l'équilibre thermodynamique.

Remarque : Comme dans le cas précédent, l'inégalité de l'encadré est souvent écrite dans l'autre sens,  $-W \leq -\Delta G$ , pour montrer que le travail utile récupérable est limité par la diminution de l'enthalpie libre.

#### 3.2.5 Exemple d'utilisation du potentiel thermodynamique

Considérons un verre d'eau contenant des molécules  $H_2O$  et des ions  $H^+$  et  $OH^-$ . Ce verre est en contact avec l'air qui est un thermostat et pressostat de température  $T_{\mathcal{R}}$  et pression  $p_{\mathcal{R}}$ . Le verre est le siège permanent de réactions entre ions et les molécules d'eau :

$$\mathrm{H^{+} + OH^{-} \leftrightarrow H_{2}O}$$

de sorte que les quantités de chaque espèce ne sont pas fixées *a priori*. Il y a donc cinq variables libres (non fixé) dans ce système : V le volume de liquide, U son énergie,  $n_{\rm H_2O}$ ,  $n_{\rm H^+}$  et  $n_{\rm OH^-}$  les quantités d'eau et de chaque type d'ion. La valeur prise par ces variables à l'équilibre minimise le potentiel thermodynamique du système qui est ici  $\Phi = U - T_R S + p_R V$ , avec  $T_R$  et  $p_R$  fixés, et la contrainte que la quantité d'atomes H et d'atomes O sont fixés (On néglige ici l'évaporation). Cette seconde contrainte implique que,

$$2n_{\rm H_2O} + n_{\rm H^+} + n_{\rm OH^-} = n_{\rm H} = \text{constante}$$
  $n_{\rm H_2O} + n_{\rm OH^-} = n_{\rm O} = \text{constante},$  (3.11)

Considérons une transformation infinitésimale du système, la variation de  $\Phi$  est,

$$\mathrm{d}\Phi = \mathrm{d}U - T_{\mathcal{R}}\mathrm{d}S + p_{\mathcal{R}}\mathrm{d}V \tag{3.12}$$

car  $T_{\mathcal{R}}$  et  $p_{\mathcal{R}}$  sont constants. D'autre part, l'identité thermodynamique pour la variation d'entropie du verre s'écrit ici,

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu_{H_2O}}{T}dn_{H_2O} - \frac{\mu_{H^+}}{T}dn_{H^+} - \frac{\mu_{OH^-}}{T}dn_{OH^-}, \qquad (3.13)$$

où T et p sont la température et pression du liquide. Enfin les contraintes (3.11) impliquent que les quantités de chaque espèce ne peuvent pas varier indépendamment :  $2dn_{H_2O} + dn_{H^+} + dn_{OH^-} = 0$  et  $dn_{H_2O} + dn_{OH^-} = 0$  de sorte que  $dn_{H^+} = dn_{OH^-} = -dn_{H_2O}$ . Au final, on obtient

$$\mathrm{d}\Phi = \left(1 - \frac{T_{\mathcal{R}}}{T}\right)\mathrm{d}U + \left(p_{\mathcal{R}} - \frac{T_{\mathcal{R}}}{T}p\right)\mathrm{d}V + \frac{T_{\mathcal{R}}}{T}\left(\mu_{\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}} - \mu_{\mathrm{H}^{+}} - \mu_{\mathrm{OH}^{-}}\right)\mathrm{d}n_{\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}}.$$
 (3.14)

À l'équilibre  $\Phi$  est minimum et donc  $d\Phi = 0$ , ce qui nous donne les conditions d'équilibre qui déterminent les valeurs prises par les variables libres :

$$T = T_{\mathcal{R}}, \qquad p = p_{\mathcal{R}}, \qquad \mu_{\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}} = \mu_{\mathrm{H}^{+}} + \mu_{\mathrm{OH}^{-}}.$$
 (3.15)

## 3.3 Les fonctions thermodynamiques

#### 3.3.1 Présentation

L'enthalpie H (déjà introduite en L1), l'énergie libre F et l'enthalpie libre G (que l'on vient d'introduire) sont, comme l'énergie interne U, des fonctions d'état, des fonctions thermodynamiques. À partir de l'identité thermodynamique qui peut s'écrire pour un corps pur sous une seule phase  $dU = T dS - p dV + \mu dn$ , on en déduit les différentielles dF, dG et dH. Par exemple,

$$dF = dU - d(TS) = dU - T dS - S dT = -S dT - p dV + \mu dn.$$
 (3.16)

(Les termes en T dS se simplifient.) De même pour G et H, on obtient :

Encadré 3.7:

#### Les fonctions thermodynamiques

On considère un système tel que l'énergie interne U = U(S, V, n) vérifie

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}n.$$

On définit les fonctions d'état suivantes :

•	L'énergie libre	F(T, V, n) = U - TS.
•	L'enthalpie	H(S, p, n) = U + pV.

- L'enthalpie H(S, p, n) = U + pV.• L'enthalpie libre G(T, p, n) = U - TS + pV.
- L'enthalple libre G(T, p, n) = U TS + pV.

Les différentielles de ces fonctions se déduisent de la différentielles de U :

$$\begin{split} \mathrm{d} F &= -S\,\mathrm{d} T - p\,\mathrm{d} V + \mu\,\mathrm{d} n,\\ \mathrm{d} H &= T\,\mathrm{d} S + V\,\mathrm{d} p + \mu\,\mathrm{d} n,\\ \mathrm{d} G &= -S\,\mathrm{d} T + V\,\mathrm{d} p + \mu\,\mathrm{d} n. \end{split}$$

### 3.3.2 Variables naturelles et dérivées premières des fonctions thermodynamiques

On peut comprendre une différentielle comme une manière pratique d'écrire les dérivées premières d'une fonction. Les différentielles de l'encadré 3.7 se traduisent de la manière suivante :

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}\Big|_{V,n} = \frac{\partial H}{\partial S}\Big|_{p,n}, \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{V,n} = -\frac{\partial G}{\partial T}\Big|_{p,n}, \quad p = -\frac{\partial U}{\partial V}\Big|_{S,n} = -\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_{T,n},$$

$$V = \frac{\partial H}{\partial p}\Big|_{S,n} = \frac{\partial G}{\partial p}\Big|_{T,n}, \quad \mu = \frac{\partial U}{\partial n}\Big|_{S,V} = \frac{\partial F}{\partial n}\Big|_{T,V} = \frac{\partial H}{\partial n}\Big|_{S,p} = \frac{\partial G}{\partial n}\Big|_{T,p}.$$
(3.17)

(Attention à ce qui est gardé constant; par exemple,  $-\frac{\partial U}{\partial V}\Big|_{T,n}$  n'est pas la pression : cette dérivée partielle est d'ailleurs nulle pour un gaz parfait!)

On rappelle que pour un fluide simple, les variables *naturelles* de S (celles pour lesquelles les dérivées partielles sont des quantités simples) sont U, V et n. En regardant les différentielles de F, G et H (ou en regardant leurs trois dérivées partielles), on voit que, pour un fluide simple, les variables naturelles de F sont T, V et n, celles de G sont T, p et n, et celles de H sont S, p et n.

Prenons un exemple ; vous montrerez en TD que l'entropie d'un gaz parfait monoatomique est

$$S(U, V, n) = nR \Big[ \frac{3}{2} \ln \frac{U}{n} + \ln \frac{V}{n} + a \Big], \qquad (3.18)$$

où a est une constante. En appliquant directement la définition de F, on trouve

$$F = U - TS = U - nRT \Big[ \frac{3}{2} \ln \frac{U}{n} + \ln \frac{V}{n} + a \Big].$$
(3.19)

On ne peut pas s'arrêter là : on a écrit une fonction de quatre variables, n, V, U et T, mais ces variables ne sont pas indépendantes. Il faut encore éliminer U. À partir de (3.18), on

détermine la température

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}\Big|_{V,n} = \frac{3nR}{U},\tag{3.20}$$

et donc  $U = \frac{3}{2}nRT$  (bien sûr!) En remplaçant dans (3.19), on trouve enfin l'expression recherchée pour l'énergie libre du gaz parfait monoatomique :

$$F(T, V, n) = \frac{3}{2}nRT - nRT\left[\frac{3}{2}\ln\left(\frac{3}{2}RT\right) + \ln\frac{V}{n} + a\right].$$
 (3.21)

En fait, quand on écrit F = U - TS, c'est un raccourci pour

$$F(T, V, n) = U_{\text{équilibre}} - TS_{\text{équilibre}}, \qquad (3.22)$$

où  $U_{\text{équilibre}} = U_{\text{équilibre}}(T, V, n)$  et  $S_{\text{équilibre}} = S_{\text{équilibre}}(T, V, n)$  sont les valeurs de l'énergie interne et de l'entropie du système quand ce dernier est à l'équilibre thermodynamique à température T, les valeurs de n et V étant fixées. Pour déterminer l'expression de F(T, V, n), il faut d'abord calculer  $U_{\text{équilibre}}$  et  $S_{\text{équilibre}}$  comme on l'a fait dans l'exemple ci-dessus.

La transformation permettant d'obtenir la fonction F s'appelle une transformation de Legendre. Des détails mathématiques sont donnés dans la section 3.5.

### 3.3.3 Relations de Maxwell et dérivées secondes des fonctions thermodynamiques

En mathématiques, le théorème de Schwarz dit que la dérivée seconde d'une fonction  $(x, y) \mapsto f(x, y)$  obtenue en dérivant d'abord par rapport à x, puis par rapport à y est la même que la dérivée obtenue en dérivant d'abord par rapport à y, puis par rapport à x:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y \,\partial x} := \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_y \right)_x = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \Big|_x \right)_y =: \frac{\partial^2 f}{\partial x \,\partial y}.$$
(3.23)

Une égalité de ce type en thermodynamique s'appelle une relation de Maxwell. Par exemple, si on dérive F par rapport à T, on obtient -S et si on dérive F par rapport à V, on obtient -p. En écrivant  $\frac{\partial F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial F}{\partial T \partial V}$ , on obtient la relation de Maxwell suivante :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,n} = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V,n}. \tag{3.24}$$

Les relations de Maxwell se lisent directement sur les différentielles : Encadré 3.8: Relations de Maxwell et différentielles

Pour prendre l'exemple d'une relation de Maxwell associée à F, on a :

$$\mathrm{d}F = \underbrace{-S} \mathrm{d}T \underbrace{-p} \mathrm{d}V + \mu \,\mathrm{d}n$$

à la dérivée de ceci par rapport à cela.

Il y a une dérivée de Maxwell pour chaque paire de variables de chaque fonction thermodynamique. Par exemple, les relations de Maxwell associées à F sont, en plus de (3.24),  $\frac{\partial S}{\partial n}\Big|_{T,V} = -\frac{\partial \mu}{\partial T}\Big|_{V,n}$  et  $\frac{\partial p}{\partial n}\Big|_{T,V} = -\frac{\partial \mu}{\partial V}\Big|_{T,n}$ .

#### 3.3.4 Extensivité et additivité

Les quantités U, S, V, n sont extensives, c'est-à-dire proportionnelles à la taille du système, et additives, c'est-à-dire que pour une de ces quantités, la valeur du tout est égal à la somme des valeurs des parties. Les quantités  $T, p, \mu$  sont intensives, c'est-à-dire indépendantes de la taille du système.

Les fonctions d'état F, G et H sont également extensives et additives; par exemple, si on double la taille du système, U et S sont multipliés par deux, T est inchangé et donc F = U - TS est multiplié par deux.

Pour une fonction extensive quelconque, la propriété d'extensivité s'exprime mathématiquement de la façon suivante : si on multiplie par  $\lambda$  la taille du système, c'est-à-dire si on multiplie par  $\lambda$  chacune des variables *extensives*, alors la valeur de la fonction est multipliée par  $\lambda$ . En prenant les exemples de F et G, on a donc

$$F(T, \lambda V, \lambda n) = \lambda F(T, V, n), \qquad G(T, p, \lambda n) = \lambda G(T, p, n).$$
(3.25)

(Attention, les variables intensives T et p ne sont pas multipliées par  $\lambda$ !)

Si on prend  $\lambda = (1 \text{ mol})/n$ , on obtient pour F

$$F(T, V, n) = n f(T, v)$$
 avec  $v = \frac{V}{n}$  et  $f(T, v) = F(T, v \times 1 \text{ mol}, 1 \text{ mol}).$  (3.26)

Ici, v est le volume molaire et f est l'énergie libre molaire.

La même opération pour G donne G(T, p, n) = n g(T, p), avec g l'enthalpie libre molaire, mais cette relation n'est presque jamais écrite sous cette forme. En effet, si on la dérive par rapport à n, on voit que  $g = \frac{\partial G}{\partial n}\Big|_{T,p} = \mu$ , et on écrit plutôt  $G(T, p, n) = n \mu(T, p)$ . En écrivant la différentielle de cette dernière relation, on obtient

$$dG = -S dT + V dp + \mu dn = d(n\mu) = n d\mu + \mu dn.$$
(3.27)

En simplifiant on obtient la différentielle  $d\mu$ . En résumé,

Encadré 3.9: Relations d'Euler et de Gibbs-Duhem

Pour un corps pur sous une seule phase, on a

$$G(T, p, n) = n \,\mu(T, p),$$

c'est-à-dire que le potentiel chimique est égal à l'enthalpie libre molaire. C'est la relation d'Euler appliquée à G.

Toujours en supposant un corps pur sous une seule phase, le potentiel chimique ne dépend que de T et p et sa différentielle est donnée par

$$\mathrm{d}\mu = -s\,\mathrm{d}T + v\,\mathrm{d}p,$$

avec  $s=\frac{S}{n}$  l'entropie molaire et  $v=\frac{V}{n}$  le volume molaire. C'est la relation de Gibbs-Duhem.

#### 3.3.5 Généralisations

La relation fondamentale de la thermodynamique change selon le système étudié; celle donnée dans l'encadré 3.7 est pour un corps pur sous une seule phase. Dans un cas plus compliqué, il peut y avoir des termes supplémentaires; par exemple, pour un mélange de deux espèces, il faut remplacer  $\mu dn$  par  $\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$  dans U, et donc dans les fonctions F, G et H. Dans ce cas particulier important qui est au cœur du chapitre 8, la propriété d'extensivité pour G s'écrit

$$G(T, p, \lambda n_1, \lambda n_2) = \lambda G(T, p, n_1, n_2), \qquad (3.28)$$

la relation d'Euler associée devient (exercice)

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2. \tag{3.29}$$

De plus, les potentiels chimiques  $\mu_1$  et  $\mu_2$  dépendent non seulement de T et p, mais aussi des proportions relatives des deux espèces 1 et 2. (Dans le chapitre 8, on écrira  $\mu_1$  comme une fonction de T, p et  $\frac{n_1}{n_1+n_2}$ .)

Pour des systèmes plus compliqués, l'entropie peut avoir d'autres variables naturelle en plus de U, V, n dépendant d'autres variables. Nous avons vu au chapitre 2 que pour une variable X, on peut définir sa grandeur conjuguée  $f_X$  telle que,

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}n + f_X\,\mathrm{d}X \;.$$

Il faut alors ajouter le terme  $f_X dX$  aux différentielles des fonctions thermodynamiques H, F et G données dans l'encadré 3.7.

## 3.4 Coefficients calorimétriques et thermoélastiques

On ne peut pas mesurer directement l'entropie ou l'énergie libre d'un fluide. On peut par contre mesurer des échanges de chaleur (et donc des variations d'entropie) lorsque la température, la pression ou le volume change. Ces échanges sont caractérisés par des *coefficients* calorimétriques que l'on pourra mesurer. Il est également possible de mesurer les *coefficients* thermoélastiques, qui caractérisent comment le volume du fluide évolue lorsqu'on change la pression ou la température.

Tous ces coefficients ne sont pas indépendants, et on va montrer comment on peut écrire des relations entre eux.

Dans tout ce chapitre, nous allons présenter les coefficients calorimétriques d'un fluide homogène pour un système fermé. La quantité de matière n est fixée une bonne fois pour toutes, et on n'écrira pas les termes en dn dans les identités thermodynamiques. Il reste alors deux variables pour décrire le fluide, et l'identité thermodynamique s'écrit au choix, voir l'encadré 3.7 :

$$dU = T dS - p dV, \qquad dF = -S dT - p dV,$$
  

$$dH = T dS + V dp, \qquad dG = -S dT + V dp.$$
(3.30)

#### 3.4.1 Définitions des coefficients calorimétriques

Les coefficients calorimétriques  $C_V$ ,  $C_p$ ,  $\ell$  et h permettent d'exprimer les variations d'entropie d'un système en fonction de sa température T et, au choix, du volume V ou de la pression p. Au cours d'une transformation réversible, la chaleur échangée par le système étant donnée par  $\delta Q_{\text{rév}} = T \, \mathrm{d}S$ , ces coefficients permettent de quantifier les échanges de chaleur, d'où leur nom.

• Si on fait le choix de travailler dans les variables  $\{T, V\}$ , on pose

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\ell}{T} dV \quad \iff \quad \delta Q_{\text{rév}} = T \, dS = C_V \, dT + \ell \, dV. \tag{3.31}$$

Avec l'identité thermodynamique (3.30), on obtient

$$dU = C_V dT + (\ell - p) dV, \qquad (3.32)$$

et donc

$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V \quad \text{et} \quad \ell = T \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T = p + \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T. \quad (3.33)$$

• Si on fait le choix de travailler dans les variables  $\{T, p\}$ , on pose

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h}{T} dp \quad \iff \quad \delta Q_{\text{rév}} = T \, dS = C_p \, dT + h \, dp. \tag{3.34}$$

Avec l'identité thermodynamique (3.30), on obtient

$$dH = C_p \, dT + (h+V) \, dp, \qquad (3.35)$$

et donc

$$C_p = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_p = \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_p \quad \text{et} \quad h = T \frac{\partial S}{\partial p} \Big|_T = -V + \frac{\partial H}{\partial p} \Big|_T. \quad (3.36)$$

Les coefficients  $C_V$  et  $C_p$  sont les capacités thermiques, respectivement à volume constant et à pression constante. Les coefficients  $\ell$  et h n'ont pas de nom universellement utilisé.

Attention : dS est une différentielle, mais  $T dS = \delta Q_{\text{rév}}$  n'en n'est pas une. Pour une transformation *isochore* (dV = 0) du fluide, on a  $\delta W = 0$  et (3.32) donne

$$\delta Q = \mathrm{d}U = C_V \,\mathrm{d}T, \qquad \Leftrightarrow \qquad Q = \Delta U = \int_{T_\mathrm{i}}^{T_\mathrm{f}} C_V \,\mathrm{d}T.$$
 (3.37)

Pour une transformation *isobare* (dp = 0) d'un fluide en permanence à l'équilibre mécanique, on a  $\delta W = -p \, dV$ ,  $dH = dU + p \, dV = \delta Q$  et (3.35) donne

$$\delta Q = \mathrm{d}H = C_p \,\mathrm{d}T, \qquad \Leftrightarrow \qquad Q = \Delta H = \int_{T_\mathrm{i}}^{T_\mathrm{f}} C_p \,\mathrm{d}T.$$
(3.38)

#### 3.4.2 Relations de Clapeyron

Les relations de Clapeyron permettent de calculer les coefficients calorimétriques à partir de l'équation d'état p(T, V). Il y a plusieurs méthodes pour arriver à ces relations, nous ne présentons ici que la plus efficace, qui repose sur la remarque suivante. Faisant le choix d'un jeu de variables, il est judicieux de trouver la « bonne » fonction d'état, celle dont la différentielle exprime l'identité thermodynamique dans les variables retenues. Les relations de Maxwell écrites avec cette fonction d'état aboutissent alors aux calculs les plus simples.

#### $C_V$ et $\ell$ en fonction de (T, V)

On veut exprimer  $\ell = T \frac{\partial S}{\partial V}|_{T}$ , voir (3.33). D'après (3.30), il apparaît clairement que la « bonne » fonction d'état est l'énergie libre. La relation de Maxwell associée à dF = -S dT - p dV donne

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V. \tag{3.39}$$

D'où immédiatement

$$\ell = T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_{V},\tag{3.40}$$

qui est la première relation de Clapeyron. Ensuite, écrivant la relation de Maxwell sur la différentielle dS donnée en (3.31);

$$\frac{\partial (C_V/T)}{\partial V}\Big|_T = \frac{\partial (\ell/T)}{\partial T}\Big|_V \implies \frac{\partial C_V}{\partial V}\Big|_T = T\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\Big|_V, \tag{3.41}$$

qui est la seconde relation de Clapeyron.

La connaissance de l'équation d'état (relation entre p, T et V) permet donc de calculer le coefficient  $\ell$  et de trouver le dépendance de  $C_V$  en volume. Par exemple, pour le gaz parfait, on trouve que  $\ell = p$  et que  $C_V$  ne dépend pas de V, c'est-à-dire que  $C_V$  ne dépend que de T(et n).

#### $C_p$ et h en fonction de (T, p)

De même, mais en partant cette fois de la fonction G, on obtient (exercice) les deux relations de Clapeyron suivantes :

$$h = -T\frac{\partial V}{\partial T}\Big|_{p}, \qquad \qquad \frac{\partial C_{p}}{\partial p}\Big|_{T} = -T\frac{\partial^{2} V}{\partial T^{2}}\Big|_{p}, \qquad (3.42)$$

qui permettent en particulier d'obtenir la dépendance de  $C_p$  en pression à partir de l'équation d'état. Par exemple, on obtient que le  $C_p$  du gaz parfait ne dépend pas de p, mais seulement de T (et n).

#### 3.4.3 Définitions des coefficients thermoélastiques

Encadré 3.11: Coefficie

### Coefficients thermoélastiques

Pour un fluide homogène, on définit les coefficients suivants :

• Le coefficient de compressibilité isotherme

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$$
 en Pa<sup>-1</sup>,

qui indique à quel point il est facile ou difficile de comprimer le fluide en augmentant la pression, tout en maintenant la température constante.  $\chi_T$  est une quantité intensive qui est toujours positive.

• Le coefficient de compressibilité isentropique (ou compressibilité adiabatique)

$$\chi_S = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S \qquad \text{en } \mathrm{Pa}^{-1},$$

qui indique à quel point il est facile ou difficile de comprimer le fluide en augmentant la pression, tout en maintenant l'entropie constante, c'est-à-dire sans échange de chaleur.  $\chi_S$  est une quantité intensive qui est toujours positive.

• Le coefficient de dilatation thermique

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \qquad \text{en } \mathbf{K}^{-1}$$

qui indique comment le volume évolue avec la température.  $\alpha$  est une quantité intensive qui est généralement positive, mais pas toujours. (Par exemple, si on étend la définition de  $\alpha$  aux solides isotropes, alors le  $\alpha$  du caoutchouc est négatif.)

Par exemple, pour le gaz parfait, on obtient facilement  $\chi_T = 1/p$  et  $\alpha = 1/T$  à partir de l'équation d'état. Pour de l'eau liquide aux conditions usuelles, on a  $\chi_T \approx \chi_S \approx$  $4,5 \, 10^{-10} \, \text{Pa}^{-1}$ ; l'eau est donc environ 20 000 fois moins compressible qu'un gaz. Le coefficient de dilatation thermique de l'eau liquide à pression ambiante varie de manière significative avec la température : il vaut  $2 \, 10^{-4} \, \text{K}^{-1}$  à 20°C (environ 15 fois moins que pour un gaz à la même température),  $7 \, 10^{-4} \, \text{K}^{-1}$  à 100°C, il s'annule à 4°C et est négatif entre 0 et 4°C! Un kilogramme d'eau occupe  $1 \, \ell$  à 4°C, mais  $1,04 \, \ell$  à 100°C, soit une augmentation relative de  $4\% = \alpha \, \Delta T$  avec  $\Delta T \approx 100$ °C et  $\alpha \approx 4 \, 10^{-4} \, \text{K}^{-1}$ .

Pour bien comprendre la différence entre  $\chi_T$  et  $\chi_S$ :

- Lorsqu'on comprime un gaz, on fournit un travail et donc une énergie. Si on comprime suffisamment rapidement le gaz, il n'a pas le temps d'évacuer de la chaleur vers l'extérieur et sa température augmente. La compression doit alors être traitée comme adiabatique et, en supposant qu'elle reste quasiment réversible, elle sera également isentropique puisque  $T dS = \delta Q = 0$ . Le coefficient pertinent sera  $\chi_S$ . Comme expliqué dans une vidéo, ce coefficient apparaît dans l'expression de la vitesse du son dans un fluide.
- Si on comprime le gaz suffisamment lentement pour que l'équilibre thermique soit à tout instant réalisé, la compression est *isotherme* et il faut considérer le coefficient  $\chi_T$ .

#### 3.4.4 Relations entre les coefficients

Il existe beaucoup de relations entre tous les coefficients que nous venons de définir; dans ce paragraphe, nous en présentons les principales.

#### Relation de Mayer

La relation de Mayer est la relation entre les deux capacités calorifiques qui ont été définies, à volume constant  $C_V$  et pression constante  $C_p$ . On part de la différentielle du volume

$$dV = \frac{\partial V}{\partial T} \bigg|_{p} dT + \frac{\partial V}{\partial p} \bigg|_{T} dp = \alpha V dT - \chi_{T} V dp, \qquad (3.43)$$

où l'on a utilisé les définitions de  $\alpha$  et  $\chi_T$  de l'encadré 3.11. On injecte dans (3.31) pour arriver à

$$T dS = C_V dT + \ell [\alpha V dT - \chi_T V dp] = [C_V + \ell \alpha V] dT - \ell \chi_T V dp.$$
(3.44)

Par comparaison avec la relation (3.34), on obtient

$$C_p - C_V = \ell \alpha V, \qquad h = -\ell \chi_T V \qquad (3.45)$$

La première équation est l'une des formes de la relation de Mayer. Pour un gaz parfait,  $\alpha = \frac{1}{T}, \ \ell = p$  et on obtient  $C_p - C_V = nR$ .

On définit *l'indice adiabatique*  $\gamma$  comme le rapport des capacités calorifiques

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}.\tag{3.46}$$

Avec la relation de Mayer (3.45), le rapport  $\gamma$  permet d'exprimer  $C_V$  et  $C_p$ :

$$C_V = \frac{1}{\gamma - 1} \ell \alpha V$$
 et  $C_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ell \alpha V.$  (3.47)

La relation de Mayer a plusieurs formes. Par exemple, on peut éliminer  $\ell$  dans (3.45). On part de la relation

$$\frac{\partial p}{\partial T}\Big|_{V} \times \frac{\partial T}{\partial V}\Big|_{p} \times \frac{\partial V}{\partial p}\Big|_{T} = -1.$$
(3.48)

(Propriété mathématique générale valable dès que trois quantités sont reliées entre elles, voir section A.1.3.) Le premier facteur est  $\ell/T$ , voir (3.40). Les deuxième et troisième facteurs sont respectivement  $\frac{1}{\alpha V}$  et  $-V\chi_T$ , voir encadré 3.11. On en déduit que  $\ell = \frac{\alpha T}{\chi_T}$  et, dans (3.45), que

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 T V}{\chi_T} = \frac{T}{V \chi_T} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \right)^2.$$
(3.49)

#### Formule de Reech

On peut calculer le rapport des deux compressibilités  $\chi_T$  et  $\chi_S$ . Pour une transformation quasistatique et isentropique, on a

$$T \,\mathrm{d}S = C_V \,\mathrm{d}T + \ell \,\mathrm{d}V = C_p \,\mathrm{d}T + h \,\mathrm{d}p = 0 \tag{3.50}$$

et donc

$$\mathrm{d}T = -\frac{\ell}{C_V}\mathrm{d}V = -\frac{h}{C_p}\mathrm{d}p. \tag{3.51}$$

On s'intéresse à la relation entre dV et dp, établie en supposant dS = 0, et on obtient

$$\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{S} = \frac{C_{V}}{C_{p}} \frac{h}{\ell} = -\frac{C_{V}}{C_{p}} V \chi_{T}, \qquad (3.52)$$

où l'on a utilisé (3.45). Mais le membre de gauche est  $-V\chi_S$  et on obtient finalement,

$$\frac{\chi_T}{\chi_S} = \frac{C_p}{C_V} = \gamma, \tag{3.53}$$

avec la définition (3.46) de  $\gamma$ . C'est la formule de Reech.

#### 3.4.5 Les inégalités thermodynamiques

Nous allons montrer le résultat suivant

```
Encadré 3.12: Identités thermodynamiques
```

Pour un système thermodynamique quelconque,

$$C_V \ge 0.$$

Par ailleurs, si le système est un fluide homogène, on a plus généralement

$$C_p \ge C_V \ge 0, \qquad \qquad \chi_T \ge \chi_S \ge 0.$$

La signification de ces inégalités est la suivante :

- Si on chauffe un fluide (Q > 0) à volume ou pression constante, la température ne peut qu'augmenter. Pour une quantité de chaleur donnée, l'augmentation de température est plus importante à volume constant qu'à pression constante.
- Si on augmente la pression dans un fluide de manière isotherme ou adiabatique, le volume ne peut que diminuer, et cette diminution est plus importante dans le cas isotherme que dans le cas adiabatique.
- L'inégalité  $\chi_T \ge \chi_S \ge 0$  implique par ailleurs que

$$\left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_{S} \leq \left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_{T} \leq 0$$

Dans le diagramme de Clapeyron (V, p), les pentes des courbes isothermes et adiabatiques sont donc négatives et, en valeur absolue, la pente de l'adiabatique est plus élevée que la pente de l'isotherme. D'après la formule de Reech (3.53), le rapport des deux pentes est donné par le coefficient  $\gamma \geq 1$ .



Comparaison des isothermes et adiabatiques dans le diagramme de Clapeyron.

Remarques :

• Si on essaye de tasser de la farine (ce qui revient à appliquer une augmentation de pression), le volume de la farine a tendance à *augmenter*, ce qu'on pourrait traduire en

disant que  $\chi_T$  est négatif. Mais comme un sac de farine n'est pas vraiment un système thermodynamique à l'équilibre, il n'y a pas de contradiction.

 Pour presque tous les matériaux, le coefficient de dilatation thermique α est positif (ce qui signifie que le volume du système augmente avec la température), mais ce n'est pas un résultat certain. D'ailleurs, quelques matériaux, comme l'eau entre 0 et 4°C, ont un coefficient de dilatation thermique négatif.

Commençons par montrer que  $C_V \ge 0$ . On considère un système quelconque que l'on met en contact avec un thermostat à la température  $T_{\mathcal{R}}$ . Cela veut dire que l'énergie interne U du système n'est pas fixée par l'expérimentateur, mais par l'équilibre thermodynamique, et que la valeur d'équilibre  $U_{\text{équilibre}}$  de l'énergie interne est celle qui minimise  $\Phi(U) = U - T_{\mathcal{R}}S(U)$ , voir l'encadré 3.4. ( $\Phi$  et S dépendent d'autres quantités comme n ou V, mais ces quantités sont fixées et on ne les écrit pas.)

Mathématiquement, le fait que  $\Phi$  soit minimal lorsque  $U = U_{\text{équilibre}}$  se traduit par

$$\frac{\partial \Phi}{\partial U}(U_{\text{équilibre}}) = 0, \qquad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial U^2}(U_{\text{équilibre}}) \ge 0. \tag{3.54}$$

Commençons par calculer la dérivée première pour un U quelconque

$$\frac{\partial \Phi}{\partial U}(U) = 1 - T_{\mathcal{R}} \frac{\partial S}{\partial U} = 1 - \frac{T_{\mathcal{R}}}{T(U)},\tag{3.55}$$

où T(U) est la température du système lorsque son énergie et U. En écrivant que cette dérivée est nulle à l'équilibre, on voit bien que la valeur de  $U_{\text{équilibre}}$  est celle pour laquelle la température du système est égale à celle du thermostat, il n'y a là rien d'étonnant, et on a déjà fait ce calcul. Calculons maintenant la dérivée seconde.

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial U^2}(U) = \frac{T_{\mathcal{R}}}{T(U)^2} \times \frac{\partial T}{\partial U}(U) = \frac{T_{\mathcal{R}}}{T(U)^2} \times \frac{1}{C_V(U)}.$$
(3.56)

(On a utilisé que  $\frac{\partial U}{\partial T} = C_V$ , puisque cette dérivée ce fait à V et n implicitement constants.) En écrivant que cette dérivée seconde est positive ou nulle, on obtient bien  $C_V \ge 0$ , comme annoncé.

Nous allons maintenant considérer un fluide homogène en contact avec un thermostat à la température  $T_{\mathcal{R}}$  et un pressostat à la pression  $p_{\mathcal{R}}$ , et nous allons maintenant montrer que  $\chi_T \geq 0$ . L'énergie interne U et le volume V du fluide sont fixés par l'équilibre thermodynamique, et on sait d'après l'encadré 3.4 que les valeurs d'équilibre  $V_{\text{équilibre}}$  et  $U_{\text{équilibre}}$  sont celles qui minimisent  $U - T_{\mathcal{R}}S(U, V) + p_{\mathcal{R}}V$ . On va supposer que l'équilibre thermique est toujours réalisé, ce qui signifie que

$$U = U_{\text{équilibre}}, \qquad T = T_{\mathcal{R}}, \qquad U - T_{\mathcal{R}}S(U, V) = F(T_{\mathcal{R}}, V), \qquad (3.57)$$

avec F l'énergie libre du système. Il ne reste donc qu'à trouver  $V_{\text{équilibre}}$  qui est la valeur du volume minimisant  $\Phi(V) = F(T_{\mathcal{R}}, V) + p_{\mathcal{R}}V$ . On dérive une première fois

$$\frac{\partial \Phi}{\partial V} = \frac{\partial F}{\partial V}(T_{\mathcal{R}}, V) + p_{\mathcal{R}} = -p(T_{\mathcal{R}}, V) + p_{\mathcal{R}}, \qquad (3.58)$$

et l'on retrouve que le volume d'équilibre est celui pour lequel la pression  $p(T_{\mathcal{R}}, V_{\text{équilibre}})$  du système est donnée par  $p_{\mathcal{R}}$ . On dérive une deuxième fois pour obtenir

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial V^2} = -\frac{\partial p}{\partial V}(T_{\mathcal{R}}, V) = \frac{1}{V \chi_T(T_{\mathcal{R}}, V)},\tag{3.59}$$

ce qui implique bien que  $\chi_T \ge 0$  à l'équilibre thermodynamique.

On a donc obtenu, pour un fluide homogène,

$$C_V \ge 0$$
 et  $\chi_T \ge 0$ .

Avec  $\chi_T \geq 0$ , l'expression (3.49) de la relation de Mayer donne alors

$$C_p \ge C_V \ge 0 \tag{3.60}$$

et donc  $\gamma = \frac{C_p}{C_V} \ge 1$ . La relation de Reech (3.53) montre ensuite que

$$\chi_T \ge \chi_S \ge 0. \tag{3.61}$$

## 3.5 Pour aller plus loin : la transformation de Legendre

Pour un fluide simple, on a écrit

$$F(T, V, n) = U_{\text{équilibre}} - T S_{\text{équilibre}}, \qquad (3.62)$$

où  $U_{\text{équilibre}}$  et  $S_{\text{équilibre}}$  sont les valeurs d'équilibre de U et de S pour une quantité n de matière dans un volume V à la température T.

Mathématiquement, si on se donne la fonction S(U, V, n), comment trouve-t-on la valeur de  $U_{\text{équilibre}}$ ? (Il suffit de trouver  $U_{\text{équilibre}}$  puisque, clairement,  $S_{\text{équilibre}} = S(U_{\text{équilibre}}, V, n)$ .) La réponse se trouve dans l'encadré 3.4 : si on met le système en contact seulement avec un thermostat à la température  $T_{\mathcal{R}}$ , alors à l'équilibre thermodynamique on a  $T = T_{\mathcal{R}}$  et la quantité  $U - T_{\mathcal{R}}S(U, V, n)$  est minimale. La valeur de  $U_{\text{équilibre}}$  est alors celle qui minimise la fonction  $U \mapsto U - T_{\mathcal{R}}S(U, V, n)$ , à  $T_{\mathcal{R}}$ , V et n fixés. Mais la valeur minimale de cette fonction est justement ce qu'on vient de définir comme étant  $F(T_{\mathcal{R}}, V, n)$ . En résumé, et en remplaçant  $T_{\mathcal{R}}$  par T, on a donc,

Encadré 3.13: Définition mathématique de F

La fonction F(T, V, n) s'obtient à partir de la fonction S(U, V, n) de la manière suivante :

$$F(T, V, n) = \min_{U} \left[ U - TS(U, V, n) \right] = U_{\text{équilibre}} - TS_{\text{équilibre}}$$

où  $U_{\text{équilibre}}$  est la valeur de U pour lequel le minimum ci-dessus est atteint, et où  $S_{\text{équilibre}} = S(U_{\text{équilibre}}, V, n).$ 

La transformation passant de S à F s'appelle une transformation de Legendre.

Remarques :

• Une écriture équivalente en utilisant plutôt la fonction U(S, V, n) est

$$F(T,V,n) = \min_{S} \left[ U(S,V,n) - TS \right].$$
(3.63)

Sous cette forme, la transformation de Legendre s'inverse à l'aide d'une autre transformation de Legendre :

$$U(S, V, n) = \max_{T} \left[ F(T, V, n) + ST \right].$$
(3.64)

- De manière similaire, l'enthalpie H est la transformée de Legendre de U pour le couple de variable V, −p, et l'enthalpie libre G peut-être vue au choix comme la transformée de Legendre de F pour le couple de variables V, −p, ou comme la transformée de Legendre de H pour le couple de variables S, T.
- Une conséquence de (3.63) ou (3.64) est que connaître F(T, V, n) est équivalent à connaître U(S, V, n), c'est-à-dire à tout connaître sur les états d'équilibre du système.
- De même, G(T, p, n) ou H(S, p, n) contiennent toute l'information possible sur les états d'équilibre du système.
- La fonction U TS(U, V, n) est bien une fonction de quatre variables (en écrivant  $T_{\mathcal{R}}$  plutôt que T, c'est le *potentiel thermodynamique*  $\Phi$  qui apparaît dans l'encadré 3.4); mais si on minimise sur U, il ne reste plus que les trois variables T, V et n.

En pratique, pour obtenir  $U_{\text{équilibre}}$  telle que définie dans l'encadré 3.13, on écrit que la fonction U - TS(U, V, n) a une dérivée nulle pour  $U = U_{\text{équilibre}}$ , à V et n fixés :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}U} \Big[ U - TS(U, V, n) \Big] = 1 - T \frac{\partial S}{\partial U} (U, V, n) = 1 - \frac{T}{T(U, V, n)}.$$
(3.65)

Attention aux notations, ici, qui sont malencontreusement compliqués ! T tout court est un paramètre fixé, alors que T(U, V, n) est la fonction définie par  $\frac{1}{T(U,V,n)} = \frac{\partial S}{\partial U}(U, V, n)$ , voir l'encadré 2.7 ou l'encadré 2.11. La quantité ci-dessus est nulle pour  $U = U_{\text{équilibre}}$ , et donc

$$T(U_{\text{equilibre}}, V, n) = T. \tag{3.66}$$

Dit autrement, pour une température T donnée, l'énergie d'équilibre  $U_{\text{equilibre}}$  est bien la valeur de U telle que la température thermodynamique T(U, V, n) (définie comme une dérivée de S) est égale à T, comme on devait s'y attendre.

La transformation de Legendre a une interprétation géométrique, voir la figure 3.2. Pour une valeur de T donnée, la droite de pente T passant par un point d'abscisse S et d'ordonnée U(S) a pour ordonnée à l'origine U(S) - TS. Pour obtenir  $F(T) = \min_S[U(S) - TS]$ , voir (3.63), il faut alors de trouver le point d'abscisse  $S_{\text{équilibre}}$  qui rend cette ordonnée à l'origine minimale, et on se convainc que c'est le point où la courbe a une pente T.



FIGURE 3.2 – À gauche, la courbe rouge est U(S). On fixe une valeur de T, et pour plusieurs choix de S, on représente la droite de pente T passant par (S, U(S)); l'ordonnée à l'origine de cette droite est U(S) - TS. La valeur minimale de U(S) - TS s'obtient pour  $S = S_{éq}$ , au point où la pente de la courbe rouge est égale à T. À droite, on a tracé pour plusieurs valeurs de T la droite de pente T et d'ordonnée à l'origine F(T). Toutes ces droites sont tangentes à la courbe U(S), et leur enveloppe dessine la courbe U(S).

## Chapitre 4

## Physique statistique canonique

## 4.1 L'ensemble canonique

#### 4.1.1 Position du problème

Dans le chapitre 2, nous avons introduit le postulat de Boltzmann, voir encadré 2.1, qui permet de calculer l'entropie d'un système isolé, voir encadré 2.4, et d'en étudier les propriétés thermodynamiques.

Cependant, ce postulat ne s'applique qu'aux systèmes isolés. Le but de la théorie canonique est de pouvoir déterminer directement les propriétés thermodynamiques d'un système en contact avec un thermostat.



Rappelons qu'un thermostat est un système idéal, supposé tellement grand que sa température ne change pas, même lorsqu'il reçoit (ou donne) de l'énergie sous forme de chaleur (voir encadré 3.1). En particulier, le thermostat impose sa température au système. On considère que le système ne peut échanger de la chaleur qu'avec le thermostat, et que l'univers, c'est-à-dire l'ensemble {système + thermostat}, est isolé.

L'objet d'étude est le système, et on s'intéresse aux microétats du système (et non ceux du thermostat). Comme le système n'est pas isolé, son énergie peut fluctuer et tous les microétats, quelle que soit leur énergie, sont accessibles. (Par comparaison, en microcanonique, l'énergie du système a une valeur constante fixée par l'expérimentateur, et seuls les microétats ayant cette énergie sont accessibles.)

On note les microétats du système par la lettre  $\sigma$ , et on utilise les notations suivantes :

Pour un microétat  $\sigma$  donné :  $\begin{cases} E_{\sigma} & \text{l'énergie du système lorqu'il est dans le microétat } \sigma, \\ P_{\sigma} & \text{la probabilité que le système soit dans le microétat } \sigma. \end{cases}$ 

#### 4.1.2 Le facteur de Boltzmann

Le résultat fondamental, qui sera démontré à la fin de ce chapitre, est le suivant :

Encadré 4.1:Le facteur de BoltzmannPour un système à l'équilibre thermodynamique en contact avec un thermostat à la  
température 
$$T$$

$$P_{\sigma}$$
 est proportionnel à  $\exp\left(-\frac{E_{\sigma}}{k_{\rm B}T}\right)$ . (4.1)

Remarques :

- L'expression (4.1) est bien sûr valable pour un système thermodynamique constitué d'un grand nombre de particules. De manière peut-être surprenante, elle reste valable pour un système, composé d'un petit nombre de particules, voire d'une seule particule ! La raison est que même si le système est « petit », l'ensemble {système + thermostat} est « grand ».
- Dans l'expression (4.1), le thermostat n'intervient que par l'intermédiaire de sa température T; la manière dont il est construit n'a aucune influence sur les propriétés du système.
- Pour un système *quantique*, les microétats que l'on considère sont, comme en microcanonique, les états propres de l'hamiltonien. C'est un ensemble discret et on peut définir la probabilité (4.1) de chacun de ces états.
- Pour un système *classique*, l'ensemble des microétats est *continu*. Il faut alors remplacer la probabilité  $P_{\sigma}$  par une densité de probabilité; voir la section 4.2.5 pour plus de détails.
- En physique statistique, on introduit souvent, pour simplifier les notations, la température inverse

$$\beta = \frac{1}{k_{\rm B}T}.\tag{4.2}$$

Le facteur de proportionnalité est souvent noté <sup>1</sup>/<sub>Z</sub>, où Z s'appelle la fonction de partition. L'équation (4.1) s'écrit alors

$$P_{\sigma} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\sigma}}.$$
(4.3)

La fonction de partition Z dépend de la température T du thermostat, des propriétés du système mais, bien évidemment, *elle ne dépend pas de*  $\sigma$ . Nous aborderons en grand détail les propriétés de la fonction Z dans le chapitre suivant.

## 4.2 Applications

#### 4.2.1 Le système à deux niveaux

Le système le plus simple que l'on puisse imaginer en physique statistique est le système à deux niveaux (ou deux états), c'est-à-dire un système où il n'y a que deux microétats différents possibles. Ces deux niveaux peuvent par exemple être les deux orientations possibles du moment cinétique selon l'axe des z pour une particule de spin 1/2, ou les états symétrique et antisymétrique d'une molécule d'ammoniac (NH<sub>3</sub>), etc. Selon le système considéré, on peut noter ces deux niveaux  $\{\uparrow, \downarrow\}$ , ou  $\{+, -\}$ , ou  $\{A, S\}$ , etc. Ici, de manière générique, on décide de les noter tout simplement  $\{1, 2\}$ :

$$\sigma \in \{1, 2\}.$$

On parlera donc de  $E_1$ , l'énergie du système dans l'état  $\sigma = 1$ , de  $E_2$ , l'énergie du système dans l'état  $\sigma = 2$ . Les probabilités des deux états sont notées  $P_1$  et  $P_2$ .

On suppose que le système est en équilibre avec un thermostat à la température T. D'après (4.1), en notant 1/Z le facteur de proportionnalité et  $\beta = 1/(k_{\rm B}T)$ , on a

$$P_1 = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_1}, \qquad P_2 = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_2}.$$
 (4.4)

On détermine Z par normalisation des probabilités :

$$P_1 + P_2 = 1,$$
 ce qui implique  $Z = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2},$  (4.5)

et donc

$$P_1 = \frac{e^{-\beta E_1}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}}, \qquad P_2 = \frac{e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}}.$$
(4.6)

Une fois qu'on a les probabilités des états, on peut calculer des propriétés statistiques comme l'énergie moyenne dans le système :

$$\langle E \rangle = E_1 P_1 + E_2 P_2 = \frac{E_1 e^{-\beta E_1} + E_2 e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}} = E_1 + \frac{E_2 - E_1}{1 + e^{\beta (E_2 - E_1)}}.$$
(4.7)

L'énergie moyenne  $\langle E \rangle$ , pour une particule unique, n'est jamais l'énergie du système : celleci, à un moment donné, est soit  $E_1$ , soit  $E_2$ . Cependant, si on fait de nombreuses mesures de cette énergie et qu'on moyenne ces mesures, on obtient une quantité qui tend vers  $\langle E \rangle$ .

#### 4.2.2 Système constitué de N particules à deux niveaux

Considérons maintenant un système constitué de N particules à deux niveaux qui n'interagissent pas entre elles. On peut vérifier que le nombre de configurations du système est maintenant  $2^N$ ; par exemple, pour N = 3, les  $2^3 = 8$  états sont : « 111 », « 112 », « 121 », « 122 », « 211 », « 212 », « 221 » et « 222 », où la notation « xyz » signifie que la première particule est dans l'état x, que la deuxième est dans l'état y, et la troisième dans l'état z.

Comme les particules n'interagissent pas, on n'a pas besoin de passer par la formule de Boltzmann pour calculer l'énergie moyenne de ce système à N particules. Il suffit d'écrire :

énergie totale = (énergie 1<sup>e</sup> particule) + (énergie 2<sup>e</sup> particule) +  $\cdots$  + (énergie N<sup>e</sup> particule)

La moyenne d'une somme est égale à la somme des moyenne. La moyenne de n'importe quel terme du membre de droite est donnée par (4.7). On en déduit que l'énergie moyenne totale est

$$\langle \text{énergie totale} \rangle = N \langle \text{énergie d'une particule} \rangle = N \left( E_1 + \frac{E_2 - E_1}{1 + e^{\beta(E_2 - E_1)}} \right).$$
 (4.8)

L'expression (4.8) est une moyenne, et l'énergie du système à un instant n'est jamais exactement égale à cette valeur. Cependant, si N est très grand, la *loi des grands nombres* nous apprend que la différence entre l'énergie du système et sa valeur moyenne est négligeable. En thermodynamique, avec  $N \sim 10^{20}$ , la différence entre l'énergie du système et sa valeur moyenne est quasiment impossible à mesurer, et on identifie (4.8) avec l'énergie interne du système :

$$U = N\left(E_1 + \frac{E_2 - E_1}{1 + e^{\beta(E_2 - E_1)}}\right).$$
(4.9)

Plus de détails sur les fluctuations d'énergie sont donnés dans le chapitre suivant.

L'énergie interne obtenue est une fonction croissante de la température (rappelons que  $\beta = \frac{1}{k_{\rm B}T}$ ) et, en dérivant par rapport à T, on obtient la capacité thermique C du système. Nous vous invitons à faire le calcul et à vérifier que

- En physique statistique, on peut considérer des systèmes « petits » (avec une seule particule, ou quelques-unes). On peut alors calculer des probabilités et des valeurs moyennes, comme dans (4.7).
- Pour faire de la thermodynamique, il faut que le système considéré soit « grand » (avec 10<sup>20</sup> particules, par exemple). On peut alors calculer l'énergie interne ou la capacité thermique, comme dans (4.9) ou (4.10).

Calculer des quantités thermodynamiques (énergie interne, entropie, capacité thermique, etc.) pour un système « petit » n'aurait pas de sens.

#### 4.2.3 Limites haute et basse température, états gelés

On considère encore le système de la section précédente. On décide, pour fixer les idées, que  $E_2 > E_1$  (l'état 1 est donc le *fondamental*, et l'état 2 est l'*état excité*.) On vérifie aisément dans (4.9) que

- Si  $k_{\rm B}T \gg E_2 E_1$ , alors  $\beta(E_2 E_1) \ll 1$  et  $U \approx N \frac{E_1 + E_2}{2}$ .
- Si  $k_{\rm B}T \ll E_2 E_1$ , alors  $\beta(E_2 E_1) \gg 1$  et  $U \approx NE_1$ .

Le cas  $k_{\rm B}T \gg E_2 - E_1$  s'appelle la *limite haute température*. L'énergie du système est  $U \approx N(E_1+E_2)/2$  parce qu'il y a autant de particules dans le fondamental (l'état 1, d'énergie  $E_1$ ) que dans l'état excité (l'état 2, d'énergie  $E_2$ ) : la température est tellement élevée que la différence d'énergie n'a plus d'importance et tous les microétats sont équiprobables. D'ailleurs, d'après (4.4), on a  $P_1/P_2 = e^{\beta(E_2-E_1)} \approx 1$  : l'état 1 a presque la même probabilité que l'état 2.

Le cas  $k_{\rm B}T \ll E_2 - E_1$  s'appelle la *limite basse température*. L'énergie du système est  $U \approx NE_1$  parce que presque toutes les particules sont dans le fondamental. D'ailleurs, d'après (4.4), on a  $P_1/P_2 = e^{\beta(E_2 - E_1)} \gg 1$ : l'état 1 est beaucoup plus probable que l'état 2. Dans

la limite basse température, on dit parfois que le système est « gelé » : toutes les particules sont « coincées » dans le fondamental, et très peu d'entre elles arrivent à s'exciter.

Comme expliqué dans une vidéo, les notions que nous venons d'introduire se généralisent à n'importe quel système quantique. On dira qu'un système quelconque est dans sa *limite* basse température, ou qu'il est gelé, si  $k_{\rm B}T$  est très petit devant le gap, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le fondamental et le premier état excité.

Les notions de « basse température » et « haute température » dépendent du système considéré. Par exemple :

- Dans un modèle simple de l'atome, le nuage électronique est dans sa limite basse température si (typiquement)  $T \ll 10^5$  K, c'est-à-dire : toujours.
- L'aimantation d'un métal paramagnétique est dans sa limite basse température si (typiquement)  $T \ll 1 \,\mathrm{K}$ , même pour un champ très fort, c'est-à-dire : jamais.

Ces notions dépendent même de quelle propriété du système on regarde. Par exemple, pour un gaz diatomique, en plus de son déplacement du centre de masse, une particule peut tourner et vibrer. On trouve que

- Les propriétés liées à la rotation sont dans la limite basse température si (typiquement)  $T \ll 100 \,\mathrm{K}$ , c'est-à-dire : presque jamais.
- Les propriétés liées aux vibrations sont dans la limite basse température si (typiquement)  $T \ll 2000 \text{ K}$ , c'est-à-dire : toujours dans les conditions habituelles.

#### 4.2.4 Systèmes classiques et variables continues

Considérons un système classique, par exemple une particule. Pour décrire le système, on doit donner la position et la vitesse de la particule :

$$\sigma = \{\vec{r}, \vec{v}\} = \{x, y, z, v_x, v_y, v_z\}.$$

L'énergie de la particule est alors une fonction de six variables :

$$E_{\sigma} = E(\vec{r}, \vec{v}) = E(x, y, z, v_x, v_y, v_z).$$
(4.11)

La difficulté ici est que les variables utilisées pour décrire la particule varient continûment. Il faut alors renoncer à donner la probabilité de chaque microétat, et plutôt raisonner en terme de *densité de probabilité*. Pour une seule variable q, on définit la densité f(q) de manière suivante : quels que soient a < b, on a

$$\int_{a}^{b} f(q) \, \mathrm{d}q = \text{probabilité que la variable aléatoire } q \text{ soit entre } a \text{ et } b$$

Pour un intervalle [a, b] infiniment petit, on obtient

f(q) dq = probabilité que la variable aléatoire q soit entre les nombres q et q + dq.

La normalisation de cette probabilité et sa valeur moyenne s'écrivent alors

$$\int f(q) \, \mathrm{d}q = 1, \qquad \langle q \rangle = \int q f(q) \, \mathrm{d}q.$$

Ici, ces deux intégrales portent sur le domaine où peut varier la variable aléatoire q. Par exemple, selon les cas, ces intégrales peuvent être  $\int_{-\infty}^{\infty}$  si q est une vitesse, ou  $\int_{0}^{L}$  si q est une coordonnée dans une boîte, ou  $\int_{0}^{2\pi}$  si q est un angle.

Dans le problème qui nous intéresse, il y a six variables. On introduit une fonction densité  $f_{\sigma} = f(\vec{r}, \vec{v}) = f(x, y, z, v_x, v_y, v_z)$  telle que

$$\begin{split} f(\vec{r}, \vec{v}) \, \mathrm{d}\vec{r} \, \mathrm{d}\vec{v} &= f(x, y, z, v_x, v_y, v_z) \, \mathrm{d}x \, \mathrm{d}y \, \mathrm{d}z \, \mathrm{d}v_x \, \mathrm{d}v_y \, \mathrm{d}v_z \\ &= \mathrm{probabilit\acute{e}} \, \mathrm{que} \, \begin{cases} \mathrm{la \ position \ soit} \ (x, y, z) \ \grave{\mathrm{a}} \ (\mathrm{d}x, \mathrm{d}y, \mathrm{d}z) \ \mathrm{pr\`{e}s}, \\ \mathrm{et} \\ \mathrm{la \ vitesse \ soit} \ (v_x, v_y, v_z) \ \grave{\mathrm{a}} \ (\mathrm{d}v_x, \mathrm{d}v_y, \mathrm{d}v_z) \ \mathrm{pr\`{e}s}. \end{cases} \end{split}$$

Sans surprise, le résultat fondamental de l'encadré 4.1 s'adapte directement aux systèmes classiques avec des variables continues :

Encadré 4.2: Le facteur de Boltzmann pour des variables continues

Pour un système classique à l'équilibre thermodynamique en contact avec un thermostat à la température T,

$$f_{\sigma}$$
 est proportionnel à  $\exp\left(-\frac{E_{\sigma}}{k_{\rm B}T}\right)$ . (4.12)

Prenons un exemple. Dans une boîte cubique de côté L, on considère une particule classique non-relativiste de masse m soumise au champ de gravité. Son énergie est

$$E_{\sigma} = E(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = mgz + \frac{1}{2}m\vec{v}^2, \qquad (4.13)$$

où x, y et z sont dans l'intervalle [0, L].

On applique (4.12), avec  $\beta = \frac{1}{k_{\rm B}T}$  et en utilisant «  $\propto$  » pour « est proportionnel à » :

$$f_{\sigma} = f(x, y, z, v_x, v_y, v_z) \propto e^{-\beta m g z} e^{-\beta \frac{1}{2} m \vec{v}^2}$$
(4.14)

On remarque que les variables de position et de vitesse se factorisent :

$$f_{\sigma} = f_{\text{pos}}(x, y, z) f_{\text{vit}}(v_x, v_y, v_z) \text{ avec } f_{\text{pos}} \propto e^{-\beta mgz} \text{ et } f_{\text{vit}} \propto e^{-\beta \frac{1}{2}m\vec{v}^2}$$
(4.15)

Du point de vue des probabilités, cela signifie que la position et la vitesse de la particule sont des variables aléatoires indépendantes : on peut déterminer d'abord la position grâce à la densité  $f_{\text{pos}}$  puis, de manière indépendante de cette position, déterminer la vitesse grâce à la densité  $f_{\text{vit}}$ .

La densité  $f_{\rm vit}$  est examinée en détail dans la section suivante. Ici, intéressons-nous à la densité  $f_{\rm pos}$ .

La première chose qu'on remarque est que  $f_{pos}$  ne dépend que de z. Cela signifie que les variables x et y sont choisies de manière uniforme dans l'intervalle [0, L]: aucune valeur n'est favorisée. Par contre, la densité de probabilité  $f_{pos}$  décroît avec l'altitude z : a priori, les particules ont plus tendance à être en bas plutôt qu'en haut. Voyons à quel point :

• Pour une molécule de diazote (masse molaire 28 g/mol) à température ambiante, on trouve  $\beta mg = 1/(8700 \text{ m})$ . À moins que la boîte ne fasse plusieurs kilomètres de haut,

on obtient donc que  $\beta mgz \ll 1$  et  $e^{-\beta mgz} \approx 1$  pour toutes les valeurs de z. La fonction  $f_{\text{pos}}$  est donc, avec une très bonne approximation, également indépendant de z, toutes les valeurs de z sont équiprobables et on conclut que l'on peut négliger la gravité pour étudier un gaz dans une boîte.

• Pour un petit grain de sable fin ayant une masse  $m = 1 \,\mu g$ , à température ambiante, on trouve  $\beta mg = 1/(4 \, 10^{-13} \text{ m})$ . On voit que  $f_{\text{pos}} \propto e^{-\beta mgz}$  est quasiment nul sauf pour z = 0; les grains de sable, même très légers, restent au fond de la boîte; l'agitation thermique n'est pas suffisante pour les faire décoller.

#### 4.2.5 Théorie cinétique des gaz

On s'intéresse maintenant à la distribution des vitesses d'une particule à l'équilibre thermodynamique. En reprenant  $f_{vit}$  dans (4.15), on obtient le résultat important suivant :

```
Encadré 4.3: Distribution de Maxwell-Boltzmann
```

À l'équilibre thermodynamique, les vitesses des particules dans un système **classique** sont décrites par la distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$f_{\rm vit}(\vec{v}) \propto \exp\left[-\frac{m\vec{v}^2}{2k_{\rm B}T}
ight]$$

On en déduit que l'énergie cinétique de translation moyenne d'une particule est

$$\left\langle \frac{1}{2}m\vec{v}^{2}\right\rangle =\frac{3}{2}k_{\mathrm{B}}T.$$

Ce résultat est expliqué en détail dans une vidéo, et le calcul de l'énergie cinétique de translation moyenne est également fait en TD. Une conséquence immédiate de ce dernier résultat est que l'énergie cinétique de translation totale d'un système classique est  $E_c = \frac{3}{2}nRT$ . Cette relation peut servir de définition de la température dans un système classique.

Dans la section précédente, nous avions obtenu la distribution  $f_{\rm vit}$  dans le cas d'une particule seule dans une boîte; cette distribution reste valable pour n'importe quel système **classique** constitué d'un nombre quelconque de particules, quels que soient le potentiel d'interaction ou le potentiel extérieur auxquels sont soumises ces particules. En particulier, il s'applique au mouvement des atomes dans les solides, les liquides ou les gaz. Il ne s'applique cependant pas au mouvement des électrons dans un métal conducteur, car ces électrons constituent un système fortement quantique.

### 4.2.6 Équipartition de l'énergie

Nous sommes partis d'un système ayant une particule avec une énergie

$$E_{\sigma} = \frac{1}{2}m\vec{v}^{2} + V(x, y, z), \qquad (4.16)$$

avec V le potentiel extérieur agissant sur la particule. À l'équilibre thermodynamique, l'énergie moyenne de la particule est

$$\langle E \rangle = \left\langle \frac{1}{2}m\vec{v}^2 \right\rangle + \left\langle V(x,y,z) \right\rangle = \frac{3}{2}k_{\rm B}T + \left\langle V(x,y,z) \right\rangle, \tag{4.17}$$

où l'on a utilisé l'encadré 4.3 pour la moyenne de l'énergie cinétique. (Exercice : sauriez-vous calculer  $\langle V(x, y, z) \rangle$  dans le cas simple V = mgz pour une particule dans une boîte?)

Il est remarquable que la moyenne de l'énergie cinétique est indépendante de la masse m de la particule. En fait, si l'on suppose que l'énergie du système s'écrit sous la forme

$$E_{\sigma} = \dots + bq^2 + \dotsb, \qquad (4.18)$$

où q est l'une des variables permettant de décrire le système (q peut être une position, une vitesse, un angle, un moment cinétique, ...), alors on vérifie que l'énergie moyenne s'écrit

$$\langle E \rangle = \langle \cdots \rangle + \frac{1}{2} k_{\rm B} T + \langle \cdots \rangle.$$
 (4.19)

C'est le théorème d'équipartition de l'énergie.

Encadré 4.4: Théorème d'équipartition de l'énergie

Pour un système **classique** à l'équilibre en contact avec un thermostat à la température T, chaque terme quadratique dans l'énergie du système a une valeur moyenne égale à  $\frac{1}{2}k_{\rm B}T$ .

Remarques :

- $\frac{1}{2}m\vec{v}^2 = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$ . Il y a *trois* termes quadratiques dans l'énergie cinétique d'une particule, d'où le résultat de l'encadré 4.3.
- Pour un système classique quelconque constitué de N particules, l'énergie cinétique de translation moyenne est donc  $\langle E_{\text{translation}} \rangle = \frac{3}{2}Nk_{\text{B}}T$ .
- Pour un gaz parfait monoatomique,  $U = \langle E_{\text{translation}} \rangle = \frac{3}{2}Nk_{\text{B}}T$ .
- De manière similaire, on peut retrouver l'énergie interne d'un gaz parfait diatomique à l'aide du théorème d'équipartition de l'énergie; voir la vidéo.

## 4.3 Démonstration de (4.1)

Il est maintenant temps de démontrer (4.1). Le but est de calculer la probabilité d'équilibre  $P_{\sigma}$  qu'un système en contact avec un thermostat soit dans le microétat  $\sigma$ .

Commençons par s'intéresser au thermostat seul. On rappelle que le thermostat ne reçoit pas de travail et que sa température T est constante; l'identité thermodynamique appliqué au thermostat s'écrit donc

$$dU_{\text{thermostat}} = T \, dS_{\text{thermostat}}, \qquad \Delta U_{\text{thermostat}} = T \, \Delta S_{\text{thermostat}}.$$
 (4.20)

La fonction  $S_{\text{thermostat}}(U)$  donnant l'entropie du thermostat en fonction de son énergie est donc

$$S_{\text{thermostat}}(U) = \frac{U}{T} + \text{Cste.}$$
 (4.21)

Notons  $\Omega_{\text{thermostat}}(E)$  le nombre de microétats du thermostat lorsque son énergie est E. (Ici, E et U sont juste deux noms pour la variable des fonctions  $\Omega$  et S; on a juste tendance à écrire cette variable U en thermodynamique et E en physique statistique.). Le postulat de Boltzmann appliqué au thermostat donne

$$S_{\text{thermostat}}(E) = k_{\text{B}} \ln \Omega_{\text{thermostat}}(E).$$
(4.22)
En comparant (4.21) et (4.22), on obtient

$$\Omega_{\rm thermostat}(E) = \exp\left[\frac{E}{k_{\rm B}T} + \frac{\rm Cste}{k_{\rm B}}\right] \propto \exp\left[\frac{E}{k_{\rm B}T}\right].$$
(4.23)

On suppose maintenant que le système que l'on veut étudier est en contact avec le thermostat. L'ensemble {système + thermostat} est isolé, on note  $E_{\text{total}}$  l'énergie (constante !) de cet ensemble et  $\Omega_{\text{total}}$  son nombre total de microétats. Selon le postulat de Boltzmann, tous les microétats de l'ensemble système + thermostat sont équiprobables, et leur probabilité est  $1/\Omega_{\text{total}}$ .

On se donne un microétat  $\sigma$  du système seul (sans le thermostat), c'est-à-dire (pour prendre un exemple) qu'on se donne toutes les positions et impulsions de toutes les particules du système. Pour ce microétat, l'énergie du système est  $E_{\sigma}$  (que l'on peut calculer à partir des vitesses et positions) et, par conséquent, le thermostat a une énergie  $E_{\text{total}} - E_{\sigma}$ . Le thermostat peut donc être dans n'importe lequel des  $\Omega_{\text{thermostat}}(E_{\text{total}} - E_{\sigma})$  microétats correspondant à cette énergie.

On voit donc que, sur les  $\Omega_{\text{total}}$  microétats de l'ensemble {système + thermostat}, il y en a  $\Omega_{\text{thermostat}}(E_{\text{total}} - E_{\sigma})$  tels que le système est dans l'état  $\sigma$ . La probabilité  $P_{\sigma}$  s'écrit alors comme (nombre de cas favorables)/(nombre total de cas), c'est-à-dire

$$P_{\sigma} = \frac{\Omega_{\text{thermostat}}(E_{\text{total}} - E_{\sigma})}{\Omega_{\text{total}}}.$$
(4.24)

Il suffit alors d'utiliser (4.23) pour obtenir le résultat recherché.

# Chapitre 5

# La fonction de partition

On considère un système fermé mis en contact avec un thermostat à la température T, et on suppose que les seuls échanges d'énergie avec l'extérieur se font sous forme de chaleur avec le thermostat Pour un microétat  $\sigma$  du système, on note  $E_{\sigma}$  l'énergie du système dans ce microétat, et  $P_{\sigma}$  la probabilité d'observer ce microétat. On rappelle le résultat du chapitre précédent, encadré 4.1 : à l'équilibre thermodynamique,

$$P_{\sigma} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\sigma}}, \qquad \text{avec } \beta = \frac{1}{k_{\rm B}T}, \tag{5.1}$$

où on a décidé de noter par 1/Z le coefficient de proportionnalité qui est mentionné dans l'encadré 4.1. La quantité Z, au dénominateur, s'appelle la *fonction de partition* et joue un rôle important en physique statistique. On obtient une expression de Z en écrivant que les probabilités sont normalisées :

$$\sum_{\sigma} P_{\sigma} = 1 \quad \Leftrightarrow \quad \sum_{\sigma} \frac{1}{Z} e^{-\beta E \sigma} = 1 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1}{Z} \sum_{\sigma} e^{-\beta E \sigma} = 1 \tag{5.2}$$

et donc

Encadré 5.1: La fonction de partition

La fonction de partition d'un système, habituellement noté<br/>éZ, est le coefficient apparaissant au dénominateur dans la relation de Boltzmann<br/>  $P_{\sigma} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\sigma}}$ . On a

$$Z = \sum_{\sigma} e^{-\beta E_{\sigma}}$$

où la somme est effectuée sur tous les microétats  $\sigma$  accessibles du système,  $E_{\sigma}$  est l'énergie du système dans l'état  $\sigma$  et  $\beta = \frac{1}{k_{\rm P}T}$ .

Z dépend de la température T du thermostat (par l'intermédiaire de  $\beta$ ) et des propriétés caractérisant le système. Par exemple, on a Z = Z(T, V, N) pour un fluide simple, avec V le volume et N le nombre de particules du système.

Z dépend de T (qui est fixé) mais pas de E (qui fluctue). Z ne dépend pas de  $\sigma$ .

Comme nous allons le voir, connaître Z permet de déterminer toutes les propriétés thermodynamiques d'un système.

# 5.1 Distribution de l'énergie d'un système

Dans un système en contact avec un thermostat, l'énergie fluctue puisque le système passe d'un microétat à un autre en suivant les probabilités (5.1), et que tous les microétats ont des énergies différentes.

Cependant, en thermodynamique classique, on considère que l'énergie d'un système macroscopique en contact avec un thermostat est fixée : l'énergie du système est celle qui minimise  $\phi = U - T_0 S$ , voir encadré 3.4.

Comment l'énergie peut-elle fluctuer en physique statistique, et être constante en thermodynamique? La réponse est que les fluctuations existent toujours, mais que pour un grand système (un système tel qu'on étudie en thermodynamique), ces fluctuations sont extraordinairement petites, et essentiellement impossibles à mesurer.

Nous allons commencer par calculer l'énergie moyenne, puis caractériser ces fluctuations.

## 5.1.1 Énergie moyenne

L'énergie moyenne peut s'obtenir directement à partir de Z; en partant de la définition de la moyenne, et en utilisant l'expression de  $P_{\sigma}$ ,

$$\langle E \rangle = \sum_{\sigma} P_{\sigma} E_{\sigma} = \sum_{\sigma} \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\sigma}} E_{\sigma} = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma} e^{-\beta E_{\sigma}} E_{\sigma}.$$
 (5.3)

L'astuce est alors de se débarrasser du  $E_{\sigma}$  en dehors de l'exponentielle en utilisant

$$e^{-\beta E_{\sigma}}E_{\sigma} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \Big[ e^{-\beta E_{\sigma}} \Big], \tag{5.4}$$

puis d'utiliser que la somme d'une dérivée est égale à la dérivée de la somme

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma} e^{-\beta E_{\sigma}} E_{\sigma} = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma} -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[ e^{-\beta E_{\sigma}} \right] = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\sigma} e^{-\beta E_{\sigma}} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}, \quad (5.5)$$

où on a reconnu Z (voir encadré 5.1) dans la dernière somme. La dernière expression peut s'écrire comme la dérivée du logarithme, et on obtient finalement

L'énergie moyenne d'un système en contact avec un thermostat est

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}.$$

*Remarque :* pour effectuer cette dérivée, on doit écrire Z comme une fonction de  $\beta$  plutôt que de T. On peut passer d'une dérivée par rapport à  $\beta$  à une dérivée par rapport à T, et réciproquement ; puisque  $\beta = 1/(k_{\rm B}T)$  et donc  $T = 1/(k_{\rm B}\beta)$ , on a

$$\frac{\partial}{\partial\beta} = \frac{\partial T}{\partial\beta}\frac{\partial}{\partial T} = -\frac{1}{k_{\rm B}\beta^2}\frac{\partial}{\partial T} = -k_{\rm B}T^2\frac{\partial}{\partial T} \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial}{\partial T} = -k_{\rm B}\beta^2\frac{\partial}{\partial\beta} \tag{5.6}$$

#### 5.1.2 Variance et écart-type

On rappelle que l'amplitude typique des fluctuations d'une variable aléatoire est souvent caractérisée par son *écart-type*, qui est égal à la racine carrée de sa *variance*. En notant  $\sigma_E$ l'écart-type et Var(E) la variance de E, on a

$$\operatorname{Var}(E) = \left\langle \left( E - \left\langle E \right\rangle \right)^2 \right\rangle = \left\langle E^2 \right\rangle - \left\langle E \right\rangle^2, \qquad \sigma_E = \sqrt{\operatorname{Var}(E)}. \tag{5.7}$$

La première forme de la variance permet de comprendre ce qu'elle signifie : la variance est la moyenne du carré des écarts entre la variable aléatoire E et sa moyenne  $\langle E \rangle$ ; l'écart-type, égal à la racine-carré de la variance, donne un ordre de grandeur de ces écarts. La deuxième forme de la variance est celle qui est pratique à utiliser. Le passage de la première à la deuxième forme se fait en a) développant le carré à l'intérieur de la moyenne, b) écrivant que la moyenne d'une somme est égal à la somme des moyennes, c) utilisant que  $\langle \lambda X \rangle = \lambda \langle X \rangle$  si  $\lambda$  n'est pas une variable aléatoire. À faire en exercice.

Il faut faire attention à ne pas confondre  $\langle E^2 \rangle$  et  $\langle E \rangle^2$ .

Pour calculer  $\operatorname{Var}(E)$  en utilisant la deuxième expression de (5.7), il nous reste à calculer  $\langle E^2 \rangle$  puisque  $\langle E \rangle$  est déjà donné par l'encadré 5.2 ou par (5.5). En utilisant la même astuce que pour le calcul de  $\langle E \rangle$ , on trouve

$$\langle E^2 \rangle = \sum_{\sigma} P_{\sigma} E_{\sigma}^2 = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma} e^{-\beta E_{\sigma}} E_{\sigma}^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \sum_{\sigma} e^{-\beta E_{\sigma}} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}, \tag{5.8}$$

et donc, en utilisant (5.5) pour  $\langle E \rangle$ ,

$$\operatorname{Var}(E) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2.$$
(5.9)

Cette expression peut s'écrire plus simplement, comme dans l'encadré qui suit. Pour le démontrer, il est plus simple de partir de l'expression de l'encadré et d'arriver par un calcul à celle de (5.9). À faire en exercice.

La variance de l'énergie d'un système en contact avec un thermostat est

$$\operatorname{Var}(E) = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta}$$

#### 5.1.3 Fluctuations de l'énergie

On peut maintenant estimer l'ordre de grandeur des fluctuations d'énergie. On sait que l'énergie dans un système est une quantité extensive, c'est-à-dire que  $\langle E \rangle$  est proportionnelle à la taille N du système. On obtient la variance en dérivant cette quantité extensive par  $\beta$ , qui est intensif, et on en déduit que  $\operatorname{Var}(E)$  est aussi une quantité extensive, proportionnelle à N lorsque N est grand. Mais l'écart-type  $\sigma_E$  s'obtient en prenant la racine carrée de la variance; on obtient donc

#### Encadré 5.4: Fluctuations de l'énergie

Dans un système constitué de N particules avec N grand,

- La moyenne  $\langle E \rangle$  de l'énergie est proportionnelle à N,
- L'écart-type  $\sigma_E$  de l'énergie est proportionnel à  $\sqrt{N}$ .

En particulier, si N est suffisamment grand,  $\sigma_E$  est négligeable devant  $\langle E \rangle$ , et on peut identifier E (la variable aléatoire),  $\langle E \rangle$  (sa valeur moyenne) et U (l'énergie interne, définie en thermodynamique).

C'est une forme de la *loi des grands nombres*. En thermodynamique, pour un petit système de  $N = 10^{20}$  particules, l'écart-type  $\sigma_E$  est typiquement  $10^{10}$  fois plus petite que  $\langle E \rangle$ . Cela veut dire que, typiquement, la variable aléatoire E et sa moyenne  $\langle E \rangle$  sont égales sur environ dix chiffres significatifs, et les fluctuations sont presque impossibles à mesurer.

Pour un système de petite taille (quelques particules), les fluctuations ne sont pas négligeables, il ne faut pas confondre E et  $\langle E \rangle$ , et la notion d'énergie interne n'a pas vraiment de sens parce que le système n'est pas thermodynamique.

Revenons au système de grande taille. En identifiant  $\langle E \rangle$  et U et en transformant la dérivée par rapport à  $\beta$  en dérivée par rapport à T, voir (5.6), on obtient

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = -k_{\rm B} T^2 \frac{\partial U}{\partial T} = -k_{\rm B} T^2 C \tag{5.10}$$

où C est la capacité thermique adaptée (pour un fluide, ce serait  $C_V$  puisqu'on a supposé qu'il n'y avait pas de travail extérieur.)

Avec l'encadré 5.3, on obtient ainsi le théorème de fluctuation-dissipation

$$\operatorname{Var}(E) = k_{\mathrm{B}}T^{2}C,\tag{5.11}$$

qui relie les fluctuations de E (membre de gauche) à la capacité thermique C. Par exemple, pour un gaz parfait monoatomique, on a  $U = \langle E \rangle = \frac{3}{2}nRT = \frac{3}{2}Nk_{\rm B}T$ , et donc  $C = \frac{3}{2}Nk_{\rm B}$ . On en déduit que

$$\operatorname{Var}(E) = \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}^{2}T^{2}, \quad \text{et donc } \sigma_{E} = \sqrt{\frac{3}{2}N}k_{\mathrm{B}}T.$$
 (5.12)

On retrouve bien que  $\sigma_E$  est environ  $\sqrt{N}$  fois plus petit que  $\langle E \rangle$ .

## 5.1.4 Distribution de l'énergie

On va maintenant écrire la distribution P(E) de l'énergie pour un grand système :

P(E) = (probabilité que le système ait l'énergie E).

Pour avoir l'énergie E, il faut que le système soit dans un microétat  $\sigma$  tel que  $E_{\sigma} = E$ . La probabilité d'*un* de ces microétats est  $P_{\sigma} = \frac{1}{Z}e^{-\beta E_{\sigma}} = \frac{1}{Z}e^{-\beta E}$ , mais il ne faut pas oublier qu'il y a *a priori* plusieurs microétats ayant l'énergie E. Posons donc :

$$\Omega(E) = (\text{nombre de microétats } \sigma \text{ tels que } E_{\sigma} = E).$$

On avait déjà introduit  $\Omega(E)$  en microcanonique. On a alors

$$P(E) = \Omega(E) \frac{1}{Z} e^{-\beta E}.$$
(5.13)

On ne doit pas confondre les deux quantités suivantes :

 $P_{\sigma} =$  probabilité d'être dans le microétat  $\sigma$  donné,

P(E) = probabilité d'être dans n'importe quel microétat d'énergie E.

Écrivons  $T_0$  plutôt que T pour la température du thermostat, et prenons le logarithme

$$\ln P(E) = -\beta_0 [E - T_0 S(E)] - \ln Z, \qquad (5.14)$$

où  $\beta_0 = 1/(k_{\rm B}T_0)$  et où l'on a utilisé la définition de l'entropie, voir encadré 2.4, pour écrire  $\ln \Omega(E) = \frac{1}{k_{\rm B}}S(E) = \beta_0 T_0 S(E)$ . On voit donc que :

L'énergie la plus probable est celle qui minimise  $E - T_0 S(E)$ . (5.15)

Dans le chapitre 3, encadré 3.4, on a vu qu'en thermodynamique l'énergie interne U d'un système en équilibre avec un thermostat à la température  $T_0$  était celle qui minimisait  $U - T_0S(U)$ , et que ce système avait alors la température  $T = T_0$ .

On voit donc que les approches thermodynamique et physique statistique du système en contact avec un thermostat sont cohérentes, et que l'énergie interne U (en thermodynamique) est également l'énergie la plus probable (en physique statistique) du système.

Écrivons le développement de  $\ln P(E)$  pour  $E = U + \epsilon$  avec  $\epsilon$  petit. On écrit

$$S(U+\epsilon) = S(U) + \frac{\partial S}{\partial U}\epsilon + \frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\frac{\epsilon^2}{2} + \cdots$$
(5.16)

On utilise

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}, \qquad \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = \frac{\partial}{\partial U} \left[ \frac{1}{T} \right] = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial U} = -\frac{1}{CT^2} \qquad \text{avec } C = \frac{\partial U}{\partial T}. \tag{5.17}$$

où T est la température du système, et C la capacité thermique adaptée. (Si le système est un fluide, alors  $C = C_V$ .) On obtient donc

$$S(U+\epsilon) = S(U) + \frac{\epsilon}{T} - \frac{\epsilon^2}{2T^2C} + \cdots$$
(5.18)

On sait que la température T du système est égale à la température  $T_0$  du thermostat et on trouve alors dans (5.14)

$$\ln P(E = U + \epsilon) = -\beta \left[ U - T_0 S(U) \right] - \ln Z - \frac{\epsilon^2}{2k_{\rm B}T_0^2 C} + \cdots$$
 (5.19)

En prenant l'exponentielle de cette relation, et en considérant E comme une variable continue, on obtient donc (en écrivant à nouveau T plutôt que  $T_0$ )

#### Encadré 5.5: Fluctuations de l'énergie

On considère un système thermodynamique en contact avec un thermostat à la température T.

- L'énergie E du système fluctue, mais la valeur la plus probable de l'énergie est égale à l'énergie interne U définie en thermodynamique. Elle est aussi égale à l'énergie moyenne  $\langle E \rangle$ .
- Pour des valeurs de E proches de U, la distribution de E est gaussienne :

P(E) est proportionnel à  $\exp\left[-\frac{(E-U)^2}{2k_{\rm B}T^2C}\right].$ 

Remarques :

- On sait que pour une variable gaussienne, la variance se lit directement comme la moitié du dénominateur dans l'exponentielle. On retrouve donc le théorème de fluctuationdissipation (5.11) :  $\operatorname{Var}(E) = k_{\mathrm{B}}T^{2}C$ , et en particulier on retrouve bien que les fluctuations d'énergie sont négligeables pour un système thermodynamique.
- En mécanique quantique, l'énergie E est une variable à valeurs discrètes, mais on l'approche par une variable continue pour écrire la distribution gaussienne.

# 5.2 Liens avec les fonctions thermodynamiques

Dans cette section, on ne considère que des systèmes thermodynamiques (N grand) en contact avec un thermostat, et on cherche à obtenir les fonctions thermodynamiques de ce système à partir de la physique statistique. On a déjà obtenu l'énergie libre puisqu'on sait que  $U = \langle E \rangle$  pour un grand système, voir encadré 5.5, et que  $\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z$  pour n'importe quel système, voir encadré 5.2. On a donc

L'énergie interne d'un système thermodynamique est

Énergie interne

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z.$$

On cherche maintenant les autres fonctions thermodynamiques.

#### 5.2.1 L'énergie libre

Encadré 5.6 :

À l'équilibre thermodynamique, l'énergie interne U est celle qui minimise  $U - T_0S(U)$ (avec  $T_0$  la température du thermostat), et on sait que pour cette énergie interne on a  $T = T_0$ et F = U - TS(U), voir le chapitre 3. On vient de voir que, en physique statistique, l'énergie la plus probable est U. En prenant E = U dans (5.14), on a donc

$$\ln P(E_{\text{le plus probable}}) = \ln P(U) = -\beta F - \ln Z$$
(5.20)

On sait que F est extensif et donc proportionnel à la taille du système, c'est-à-dire au nombre N de particules. Le membre de gauche, ne peut pas être proportionnel à N : si

on avait  $\ln P(U) \sim \lambda N$ , cela voudrait dire que  $P(U) \sim e^{\lambda N}$ , et donc que la probabilité de l'énergie la plus probable serait extraordinairement faible (forcément, on aurait  $\lambda < 0$ ). En fait, on a vu que E pouvait être décrit par une distribution gaussienne de moyenne U et de variance  $k_{\rm B}T^2C$ . Cela implique (propriété des gaussiennes) que  $P(U) = (2\pi k_{\rm B}T^2C)^{-1/2} \propto N^{-1/2}$  (puisque C est extensif). On a donc  $\ln P(U) \propto \ln N$ .

L'expression précise de  $\ln P(U)$  n'est pas importante; ce qui est important c'est que  $\ln P(U) \ll F$ . On en déduit donc que  $\beta F = -\ln Z$  et donc

Encadré 5.7: L'énergie libre

Pour un système thermodynamique (c'est-à-dire dans la limite N grand),

$$F = -k_{\rm B}T\ln Z.$$

Une manière de se convaincre de cette expression est de vérifier qu'elle est compatible avec la relation de Gibbs-Helmholtz  $U = -T^2 \frac{\partial (F/T)}{\partial T}$ , qui a été vue en TD. Partant de l'encadré 5.7, on trouve

$$-T^{2}\frac{\partial(F/T)}{\partial T} = k_{\rm B}T^{2}\frac{\partial\ln Z}{\partial T} = -\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}$$
(5.21)

où l'on a utilisé (5.6). On reconnaît l'expression de  $U = \langle E \rangle$ , encadré 5.2, comme attendu.

#### 5.2.2 L'entropie, la pression, le potentiel chimique

Une fois que l'on a l'énergie libre F, toutes les autres grandeurs thermodynamiques sortent naturellement en partant de l'identité thermodynamique. Par exemple, pour un fluide, on a  $dF = -S dT - p dV + \mu dn$  et on trouve

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_{V,n}, \qquad p = -\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_{T,n}, \qquad \mu = \frac{\partial F}{\partial n}\Big|_{T,V}.$$
(5.22)

Une autre manière de calculer S est simplement de partir de F = U - TS et d'écrire

$$S = \frac{U - F}{T}.\tag{5.23}$$

*Exercice* : vérifiez que les expressions (5.22) pour S et (5.23) sont compatibles.

Il existe une autre expression de l'entropie. Partant de (5.23), on remplace U par sa définition  $U = \langle E \rangle = \sum_{\sigma} P_{\sigma} E_{\sigma}$  et F par l'expression de l'encadré 5.7. On trouve

$$S = \frac{1}{T} \Big( \sum_{\sigma} P_{\sigma} E_{\sigma} \Big) + k_{\rm B} \ln Z = k_{\rm B} \Big( \sum_{\sigma} P_{\sigma} \frac{E_{\sigma}}{k_{\rm B} T} + \ln Z \Big) = k_{\rm B} \Big( \sum_{\sigma} P_{\sigma} \beta E_{\sigma} + \ln Z \Big),$$
  
$$= -k_{\rm B} \sum_{\sigma} P_{\sigma} \Big( -\beta E_{\sigma} - \ln Z \Big) = -k_{\rm B} \sum_{\sigma} P_{\sigma} \ln \frac{e^{-\beta E_{\sigma}}}{Z}.$$
 (5.24)

(On a utilisé  $\sum_{\sigma} P_{\sigma} = 1$  pour la première expression de la deuxième ligne.) On reconnaît, voir (5.1), l'expression de  $P_{\sigma}$  dans le logarithme, et donc

$$S = -k_{\rm B} \sum_{\sigma} P_{\sigma} \ln P_{\sigma}.$$
 (5.25)

L'expression (5.25) de l'entropie est en fait générique. Par exemple, en microcanonique, partant du postulat de Boltzman  $P_{\sigma} = 1/\Omega$  (voir encadré 2.1), on obtient  $S = -k_{\rm B} \sum_{\sigma} \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = k_{\rm B} \ln \Omega$ , qui est la définition de l'entropie (voir encadré 2.4). L'expression (5.25) est également utilisée (sans le préfacteur  $k_{\rm B}$ , et avec un logarithme en base 2 plutôt qu'un logarithme népérien) pour définir l'entropie en théorie de l'information (Shannon, 1949). Dans ce contexte, l'entropie mesure l'information manquante sur un système.

# 5.3 Factorisation de Z en l'absence d'interactions

On vient de voir que l'on peut déterminer toute la thermodynamique d'un système à partir de l'énergie libre  $F = -k_{\rm B}T \ln Z$ , si l'on sait calculer la fonction de partition Z.

L'expression de Z donnée dans l'encadré 5.1 implique de savoir calculer les énergies  $E_{\sigma}$  de tous les états microscopiques et de faire une somme sur ces états. Énoncé ainsi, le problème paraît tout aussi difficile que les calculs dans l'ensemble microcanonique. Comme nous allons le montrer, une simplification essentielle apparaît lorsque les particules qui constituent le système sont sans interactions, et qu'on peut écrire l'énergie du système comme une somme des énergies des particules.

On sera amené à distinguer des particules discernables et les particules indiscernables.

Encadré 5.8: Particules discernables et indiscernables

Les particules d'un système sont **discernables** si on peut attribuer un numéro permanent à chaque particule, sans risque de confondre deux particules au cours de l'évolution du système.

Les particules d'un système sont **indiscernables** dans le cas contraire : si on considère le système à deux instants différents, on ne peut pas déterminer quelle particule du premier instant correspond à telle particule du deuxième.

Par exemple, les atomes d'un solide sont discernables : chaque atome vibre autour d'une position spécifique dont il ne peut s'éloigner. Les particules composant un fluide sont indiscernables : chaque particule peut potentiellement se retrouver n'importe où dans le système.

#### 5.3.1 Un premier exemple dans le cas discernable

On reprend le système à deux niveaux de la section 4.2.1; une particule peut être dans l'état « 1 » ou l'état « 2 », d'énergies respectives  $E_1$  et  $E_2$ . On a donc

Pour une particule :  $\sigma \in \{1, 2\},$   $Z = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}.$  (5.26)

On considère maintenant N particules identiques (mais discernables) à deux niveaux, sans interaction, comme dans la section 4.2.2. Il y a maintenant  $2^N$  microétats (chacune des particules pouvant être, de manière indépendante, dans l'état « 1 » ou l'état « 2 »), et l'énergie d'un microétat est la somme des énergies d'une particule. Par exemple

Pour deux particules : 
$$\sigma \in \{11, 12, 21, 22\},$$
  

$$Z = e^{-\beta(E_1 + E_1)} + e^{-\beta(E_1 + E_2)} + e^{-\beta(E_2 + E_1)} + e^{-\beta(E_2 + E_2)}.$$
(5.27)

(On a écrit que  $E_{11} = E_1 + E_1$ , que  $E_{12} = E_1 + E_2$ , etc.) Notez que l'état « 12 » est différent de l'état « 21 », parce qu'on a supposé les particules *discernables* : il y a la particule de gauche, et la particule de droite, et on ne peut pas les confondre. On vérifie rapidement que

Pour deux particules :  $Z = \left(e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}\right)^2.$ (5.28)

De même,

Pour trois particules : 
$$\sigma \in \{111, 112, 121, 122, 211, 212, 221, 222\},\ Z = e^{-\beta(E_1 + E_1 + E_1)} + e^{-\beta(E_1 + E_1 + E_2)} + e^{-\beta(E_1 + E_2 + E_1)} + \dots + e^{-\beta(E_2 + E_2 + E_2)}.$$
 (5.29)

et, après avoir écrit les huit termes, on vérifie que

Pour trois particules :  $Z = \left(e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}\right)^3.$ (5.30)

Le résultat se généralise facilement. Pour l'écrire on change de notation; désormais on note

z la fonction de partition d'une particule, Z la fonction de partition de N particules.

On a alors obtenu, pour ces particules identiques discernables et sans interactions,

$$Z = z^N \tag{5.31}$$

#### 5.3.2 Le cas général pour des particules discernables

Considérons le cas général. On suppose que le système est constitué de N particules discernables (ce qui permet de numéroter les particules) et sans interactions.

Pour décrire un microétat  $\sigma$ , on donne la liste des états des N particules :

$$\begin{bmatrix} \text{Un microétat } \sigma \end{bmatrix} = \begin{cases} \text{Particule 1 : Dans l'état } \theta_1, \\ \text{Particule 2 : Dans l'état } \theta_2, \\ \dots \\ \text{Particule } N : \text{Dans l'état } \theta_N. \end{cases}$$
(5.32)

Autrement dit, pour choisir  $\sigma$ , on doit donner les états  $\theta_1, \theta_2, \ldots, \theta_N$  de chacune des particules. Dans l'exemple du système à deux niveaux, on a  $\theta_i \in \{1, 2\}$ .

Avec cette notation, il est clair que sommer sur tous les microétats  $\sigma$  revient à sommer sur tous les  $\theta_1$ , et sur tous les  $\theta_2$ , et sur tous les  $\theta_3$ , ..., et sur tous les  $\theta_N$ :

$$\sum_{\sigma} = \sum_{\theta_1} \sum_{\theta_2} \cdots \sum_{\theta_N} .$$
 (5.33)

Comme on suppose que les particules sont sans interactions, l'énergie du système est la somme des énergies des particules :

$$E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_N, \tag{5.34}$$

où  $\epsilon_i$  est l'énergie de la particule *i*. Par hypothèse, cette énergie ne dépend que de l'état  $\theta_i$  de la particule *i* : pour un microétat  $\sigma = [\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N]$ , une version plus précise de (5.34) est

$$E_{\sigma} = \epsilon_1(\theta_1) + \epsilon_2(\theta_2) + \dots + \epsilon_N(\theta_N), \qquad (5.35)$$

où  $\epsilon_i(\theta_i)$  est l'énergie de la particule numéro *i* quand elle est dans l'état  $\theta_i$ . Par exemple, pour le système à deux niveaux, toutes les particules sont identiques et on a  $\epsilon_i(1) = E_1$  et  $\epsilon_i(2) = E_2$ , indépendamment de *i*.

En utilisant les équations (5.33) et (5.35) dans la définition de la fonction de partition Z (encadré 5.1), on trouve

$$Z = \sum_{\sigma} e^{-\beta E_{\sigma}} = \sum_{\theta_1} \sum_{\theta_2} \cdots \sum_{\theta_N} e^{-\beta \epsilon_1(\theta_1)} e^{-\beta \epsilon_2(\theta_2)} \cdots e^{-\beta \epsilon_N(\theta_N)},$$
  
$$= \left(\sum_{\theta_1} e^{-\beta \epsilon_1(\theta_1)}\right) \left(\sum_{\theta_2} e^{-\beta \epsilon_2(\theta_2)}\right) \cdots \left(\sum_{\theta_N} e^{-\beta \epsilon_N(\theta_N)}\right).$$
(5.36)

Introduisons les fonctions de partition à une particule  $z_i$ , définies par

$$z_i = \sum_{\theta_i} e^{-\beta \epsilon_i(\theta_i)}; \tag{5.37}$$

on obtient

$$Z = z_1 \times z_2 \times \dots \times z_N. \tag{5.38}$$

Remarquez que  $z_i$  ne dépend que de la *i*-ème particule. D'après sa définition (5.37),  $z_i$  est la fonction de partition qu'on aurait obtenue en choisissant pour système la particule *i* toute seule. La fonction de partition à N particules discernables sans interactions se factorise donc en un produit de N fonctions de partition à une particule. Dans l'exemple du système à deux niveaux, toutes les particules sont identiques et ont la même fonction de partition que l'on a noté tout simplement z, sans mettre l'indice *i*.

De même, on vérifie aisément que la loi (5.1) donnant la probabilité d'un microétat  $\sigma$  se factorise elle aussi :

$$P_{\sigma} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\sigma}} = \frac{1}{z_1} e^{-\beta \epsilon_1(\theta_1)} \frac{1}{z_2} e^{-\beta \epsilon_2(\theta_2)} \cdots \frac{1}{z_N} e^{-\beta \epsilon_N(\theta_N)},$$
(5.39)

ce qui implique que N particules sans interactions ont des comportements indépendants : la probabilité d'observer la *i*-ème particule dans le microétat  $\theta_i$  est donnée par

$$P(\theta_i) = \frac{1}{z_i} e^{-\beta \epsilon_i(\theta_i)}, \qquad (5.40)$$

indépendamment des microétats des autres particules. L'énergie moyenne de la particule i est alors

$$\langle \epsilon_i \rangle = -\frac{\partial \ln z_i}{\partial \beta},\tag{5.41}$$

Un cas particulier important est celui où toutes les particules sont identiques, comme dans l'exemple du système à deux niveaux; on a alors  $z_1 = z_2 = \cdots = z_N$  et l'on note z (sans indice) la fonction de partition d'une quelconque de ces particules.

#### 5.3.3 Le cas des particules indiscernables

Pour obtenir (5.38), nous avons décrit chaque microétat par une liste du type (5.32), et nous avons sommé sur toutes ces listes. Cette méthode n'est correcte que si les particules sont

discernables, c'est-à-dire si on peut effectivement étiqueter toutes les particules : il y a la particule 1, la particule 2, etc. C'est le cas dans un solide. Si les particules sont indiscernables (comme dans un fluide), un tel étiquetage n'a pas de sens réel et le microétat de la liste (5.32) est identique au microétat

$$\begin{bmatrix} \text{Le } m \hat{e}me \text{ microétat } \sigma \text{ que } (5.32) \end{bmatrix} = \begin{cases} \text{Particule } 1 : \text{ État } \theta_2, \\ \text{Particule } 2 : \text{ État } \theta_1, \\ \dots \\ \text{Particule } N : \text{ État } \theta_N, \end{cases}$$
(5.42)

1 4

ou à tout autre microétat obtenu par permutation des  $\theta_i$ . Autrement dit, le nombre de *microétats* n'est pas égal au nombre de *listes* comme dans le membre de droite de (5.32) ou (5.42). Dans la somme (5.36), si on suppose que tous les états  $\theta_i$  sont différents, alors chaque microétat est compté N! fois, c'est-à-dire autant de fois qu'il y a de manières de permuter les  $\theta_i$ . On peut alors corriger ce surcomptage en divisant le résultat par N!.

#### 5.3.4La factorisation de Z

#### Encadré 5.9: Factorisation de Z

Dans un système composé de N particules sans interaction, Z se factorise.

• Si les particules sont différentes, elles sont nécessairement discernables et

$$Z = z_1 \times z_2 \times \cdots \times z_N$$

avec  $z_i$  la fonction de partition de la particule *i*.

• Si les particules sont identiques mais discernables (comme dans un solide),

$$Z = z^{N}$$

où z est la fonction de partition d'une particule

• Si les particules sont identiques et indiscernables (comme dans un fluide),

$$Z \approx \frac{z^N}{N!}$$

Il faut être conscient que le facteur N! dans l'encadré 5.9 n'est qu'une approximation basée sur l'hypothèse que toutes les particules sont dans des états différents. Cette approximation n'est bonne qu'à haute température (à définir), lorsque l'on peut ignorer la mécanique quantique et traiter le système classiquement. Pour traiter certains problèmes comme le gaz d'électrons dans un métal ou la condensation de Bose-Einstein, il faudra corriger cette approximation et faire un dénombrement correct des microétats.

Pour un système thermodynamique constitué de N particules identiques sans interactions, en utilisant les expressions de l'encadré 5.9 et la formule de Stirling, encadré 2.5, les expressions de  $U = \langle E \rangle$ , encadré 5.2, et F, encadré 5.7, deviennent

$$U = -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta}, \quad F = -Nk_{\rm B}T \ln z \qquad \text{(particules discernables)}, \\ U = -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta}, \quad F = -Nk_{\rm B}T \left[ \ln \frac{z}{N} + 1 \right]. \quad \text{(particules indiscernables)}.$$
(5.43)

En particulier, puisque F est extensif, on remarque que z doit être intensif dans le cas discernable et extensif dans le cas indiscernable.

# 5.4 Exemple : assemblée de N oscillateurs harmoniques

En mécanique quantique, le spectre d'un oscillateur harmonique en une dimension peut être indexé par le nombre quantique n représentant le nombre de niveaux d'excitation de l'oscillateur (n est un entier positif ou nul). Si  $\omega$  est la pulsation de l'oscillateur, les énergies accessibles sont

$$\epsilon_n = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + n\right), \qquad n = 0, 1, 2, \dots$$
(5.44)

La fonction de partition z pour un oscillateur est

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_n} = e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} = e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}.$$
(5.45)

On considère maintenant une assemblée de  $N \gg 1$  oscillateurs indépendants discernables. On a  $Z = z^N$  et, en utilisant (5.43), on trouve,

$$F = N\frac{1}{2}\hbar\omega + Nk_{\rm B}T\ln\left[1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right], \qquad U = N\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}.$$
(5.46)

La capacité thermique molaire s'obtient par  $c = \frac{1}{n} \frac{\partial U}{\partial T}$ . On trouve



La capacité thermique molaire est une fonction du rapport entre l'échelle d'énergie thermique  $k_{\rm B}T$  et l'échelle d'énergie microscopique  $\hbar\omega$ .

Dans ce système le gap, c'est-à-dire la différence entre le fondamental et le premier état excité, vaut  $\hbar\omega$ . Dans la *limite basse température*, c'est-à-dire pour  $k_{\rm B}T \ll \hbar\omega$  (ou  $\beta\hbar\omega \gg 1$ ), on trouve que U tend vers l'énergie du fondamental ( $N\hbar\omega/2$ ) et c tend brutalement vers zéro à la manière de la loi d'Arrhénius :

$$\frac{U}{N} \approx \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}, \qquad c \approx R(\beta\hbar\omega)^2 e^{-\beta\hbar\omega} \qquad \text{pour } \beta\hbar\omega \gg 1.$$
(5.48)

C'est le phénomène décrit dans la section 4.2.3.

À haute température, c'est-à-dire pour  $k_{\rm B}T \gg \hbar\omega$  (ou  $\beta\hbar\omega \ll 1$ ), on trouve

$$U \approx Nk_{\rm B}T = nRT, \qquad c \approx R \qquad \text{pour } \beta\hbar\omega \ll 1.$$
 (5.49)

C'est le résultat classique; en effet, en mécanique classique, un oscillateur harmonique est tout simplement une masse m accrochée à un ressort de raideur k et de longueur à vide  $\ell_0$  en une dimension. Son énergie est  $\epsilon = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}k(\ell - \ell_0)^2$  (avec v la vitesse de la masse,  $\ell$  la longueur du ressort). Il y a deux termes quadratiques et donc  $\langle \epsilon \rangle = k_{\rm B}T$  d'après le théorème d'équipartition de l'énergie, encadré 4.4. Pour N oscillateurs, on retrouve bien  $U = Nk_{\rm B}T = nRT$  et c = R.

# 5.5 La limite classique

Nous avons jusque là écrit Z comme une somme *discrète* sur tous les microétats du système (encadré 5.1). Cette approche est justifiée parce que la mécanique quantique garantit que les états sont discrets. Ceci étant dit, la mécanique classique est souvent suffisante pour décrire correctement un système, et les états sont continus en mécanique classique.

En mécanique classique dans les cas les plus simples, on doit donner toutes les impulsions et positions des particules pour décrire un microétat

$$\sigma = (\vec{x}_1, \vec{p}_1, \vec{x}_2, \vec{p}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{p}_N), \tag{5.50}$$

et sommer sur tous les microétats revient à « sommer », c'est-à-dire intégrer sur ces variables :

$$Z = \left[\frac{1}{N!}\right] \frac{1}{h^{3N}} \int \cdots \int d\vec{x}_1 \, d\vec{p}_1 \, d\vec{x}_2 \, d\vec{p}_2 \, \dots \, d\vec{x}_N \, d\vec{p}_N \, e^{-\beta E(\vec{x}_1, \vec{p}_1, \vec{x}_2, \vec{p}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{p}_N)}, \tag{5.51}$$

où E(...) est l'énergie du système dans le microétat correspondant. Le préfacteur  $1/h^{3N}$  est impossible à deviner dans le seul cadre de la mécanique classique; nous le justifierons en TD. Admettons d'ici là qu'il faut mettre autant de préfacteurs 1/h qu'il faut pour que Z soit une quantité sans dimension : N particules en trois dimensions font 3N facteurs « dp » et 3N facteurs « dx », d'où la puissance 3N. Le facteur 1/N! a été mis entre crochets parce qu'il n'est présent que pour un système de particules indiscernables (fluide), pour les mêmes raisons que plus haut. Il faut l'omettre pour des particules discernables (solide).

Remarquons que si les particules sont sans interactions, c'est-à-dire si

$$E(\vec{x}_1, \vec{p}_1, \vec{x}_2, \vec{p}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{p}_N) = \epsilon(\vec{x}_1, \vec{p}_1) + \epsilon(\vec{x}_2, \vec{p}_2) + \dots + \epsilon(\vec{x}_N, \vec{p}_N),$$
(5.52)

alors on retrouve la propriété de partition se factorisation :

$$Z = \left[\frac{1}{N!}\right] z^N, \qquad \text{avec } z = \frac{1}{h^3} \iiint d\vec{x} \, \mathrm{d}\vec{p} \, e^{-\beta\epsilon(\vec{x},\vec{p})}. \tag{5.53}$$

# 5.6 Résumé

#### Encadré 5.10: Résumé

La fonction de partition Z apparaît dans la relation de Boltzmann

$$P_{\sigma} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\sigma}}, \qquad \qquad Z = \sum_{\sigma} e^{-\beta E_{\sigma}}.$$

Z dépend de T (qui est fixé) mais pas de E (qui fluctue). Z ne dépend pas de  $\sigma$ .

L'énergie moyenne d'un système en contact avec un thermostat est

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Dans un petit système, l'énergie fluctue beaucoup.

les fluctuations d'énergie sont négligeables,

Dans un grand système, 
$$\begin{cases} E = \langle E \rangle = E_{\text{le plus probable}} = U, \\ F = -k_{\text{B}}T \ln Z. \end{cases}$$

Dans un système de N particules sans interactions, on a

 $Z = z^N$  (particules discernables) ou  $Z \approx \frac{1}{N!} z^N$  (particules indiscernables), où z est la fonction de partition d'une particule seule.

# Chapitre 6

# Thermodynamique des gaz atomiques et moléculaires

On considère un gaz formé de molécules identiques (un corps pur, donc). Pour étudier ce système, nous avons vu que la quantité essentielle à calculer était la fonction de partition Zdéfinie par l'encadré 5.1. Dans le cas d'un gaz, en première approximation, les interactions entre molécules peuvent être négligées et l'énergie microscopique totale du gaz est égale à la somme des énergies individuelles des molécules qui le composent; c'est le modèle du gaz parfait. De ce fait, la fonction de partition totale du système Z se factorise (voir la section 5.3),

$$Z = \frac{z^N}{N!},\tag{6.1}$$

où z est la fonction de partition d'une seule molécule de gaz. On aura alors, voir (5.43),

$$U = -N\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}, \qquad F = -Nk_{\rm B}T\left[\ln\frac{z}{N} + 1\right]. \tag{6.2}$$

Il reste donc à calculer  $\ln z$ .

Avant de s'intéresser au calcul de ln z, on remarque que l'on peut déjà écrire une expression pour le potentiel chimique  $\mu$ : comme z est la fonction de partition à une particule, c'est-àdire la fonction de partition obtenue en ne mettant qu'une seule particule dans le système, il est clair que z ne peut pas dépendre de N. On peut alors dériver F par rapport à  $n = N/N_A$ et obtenir, après un petit calcul,

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial n}\Big|_{V,T} = \mathcal{N}_A \frac{\partial F}{\partial N}\Big|_{V,T} = \mathcal{N}_A \left(-k_{\rm B}T \ln \frac{z}{N}\right) = -RT \ln \frac{z}{N}.$$
(6.3)

En thermodynamique, on définit toujours le potentiel chimique comme une dérivée par rapport à la quantité de matière n.

$$\mu = \frac{\partial U}{\partial n} \bigg|_{S,V} = \frac{\partial F}{\partial n} \bigg|_{S,V}$$

En physique statistique, plusieurs livres définissent plutôt le potentiel chimique comme une dérivée par rapport au nombre de particules N. Il y a un rapport  $\mathcal{N}_A$  entre ces deux définitions. Dans ce cours, on garde la définition thermodynamique. On peut également calculer la pression à partir de (6.2). On a déjà remarqué après (5.43) que, puisque F était extensif, z devait nécessairement l'être également. Or z dépend de V(extensif) et T (intensif), mais pas de N, et donc la seule écriture extensive possible est  $z(V,T) = V \times y(T)$  pour une certaine fonction y. On trouve alors

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_{n,T} = -\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_{N,T} = \frac{Nk_{\rm B}T}{V},\tag{6.4}$$

c'est-à-dire l'équation des gaz parfaits.

# 6.1 Factorisation de z

On cherche maintenant à calculer z pour obtenir l'énergie interne du gaz, voir (6.2), et les autres fonctions thermodynamiques. On considère donc une seule molécule du gaz dans une enceinte de volume V à la température T.

Pour décrire l'état de cette particule, il faut certainement donner sa position et son impulsion, mais ce n'est en général pas suffisant. Si la molécule est polyatomique, il faut décrire son mouvement dans le référentiel barycentrique, mouvement qui peut être analysé en termes de rotation de la molécule et de vibration des distances entre les atomes. On pourrait aller plus loin et considérer également les excitations du nuage électronique et, pourquoi pas, du noyau atomique.

En première approximation, toutes ces contributions à l'énergie de la molécule se découplent et l'on peut écrire l'énergie  $\epsilon$  de la molécule comme une somme de termes :

$$\epsilon = \epsilon_{\text{translation}} + \epsilon_{\text{rotation}} + \epsilon_{\text{vibration}} + \epsilon_{\text{électrons}} + \epsilon_{\text{noyaux}} + \cdots$$
(6.5)

Ici, l'énergie de translation ne dépend que de l'impulsion du centre de masse de la particule, l'énergie de rotation ne va dépendre que des vitesses angulaires, l'énergie de vibration ne va dépendre que des distances et dérivées temporelles de ces distances entre atomes, l'énergie électronique que de l'état des électrons, etc. Dit simplement, tous ces différents termes d'énergie sont indépendants.

De la même manière que la fonction de partition de plusieurs particules sans interaction se factorise, la fonction de partition de la molécule de gaz va alors se factoriser selon les différents degrés de liberté :

$$z = z_{\text{translation}} \times z_{\text{rotation}} \times z_{\text{vibration}} \times z_{\text{électrons}} \times z_{\text{noyaux}} \times \cdots$$
(6.6)

L'argument est formellement le même que dans la section 5.3.2; il suffit de remplacer « Particule 1 » par « translation », « Particule 2 » par « rotation », etc.

L'énergie moyenne est la somme des énergies moyennes des différentes contributions :

$$\langle \epsilon \rangle = \langle \epsilon_{\text{translation}} \rangle + \langle \epsilon_{\text{rotation}} \rangle + \langle \epsilon_{\text{vibration}} \rangle + \langle \epsilon_{\text{électrons}} \rangle + \langle \epsilon_{\text{noyaux}} \rangle + \cdots \quad \text{avec } \langle \epsilon_{\text{x}} \rangle = -\frac{\partial \ln z_{\text{x}}}{\partial \beta}$$

et l'énergie interne est donnée par  $U = N \langle \epsilon \rangle$ . Enfin, en dérivant U par rapport à T et en divisant par la quantité de matière  $n = N/\mathcal{N}_A$ , on obtient la capacité thermique molaire  $c_V$  à volume constant, qui se décompose en

$$c_V = c_{\text{translation}} + c_{\text{rotation}} + c_{\text{vibration}} + c_{\text{électrons}} + c_{\text{noyaux}} + \cdots \quad \text{avec } c_{\mathbf{x}} = \mathcal{N}_A \frac{\partial \langle \epsilon_{\mathbf{x}} \rangle}{\partial T}.$$
 (6.7)

La capacité thermique du gaz est donc la somme des contributions des différents degrés de liberté de la molécule, et on va maintenant les étudier séparément.

# 6.2 Contribution des termes de translation

Pour calculer  $z_{\text{translation}}$ , on ne considère que les variables liées au centre de masse, à savoir, classiquement, la position et l'impulsion. Mais le calcul correct doit être fait dans le cadre de la mécanique quantique, c'est-à-dire que les états de translation  $\sigma$  (sur lesquels on somme) sont en fait les états propres de l'hamiltonien, et les énergies  $E_{\sigma}$  sont en fait les valeurs propres associées.

#### 6.2.1 La densité d'états en impulsion

Comme les propriétés thermodynamiques d'un système ne dépendent pas de sa géométrie (l'eau bout à 100°C, quelle que soit la forme de la casserole), on considère (pour simplifier les calculs et sans perte de généralité) que le système est dans une enceinte cubique avec des conditions au bord périodiques. Dans ces conditions, on peut montrer que

- les états propres de l'opérateur impulsion forment une base des états propres de l'hamiltonien,
- ces états propres sont discrets,
- dans un petit volume  $d^3\vec{p}$  de l'espace des impulsions, il y a  $(V/h^3) d^3\vec{p}$  valeurs propres de l'opérateur impulsion.

Sommer sur les états liés aux termes de translation revient donc à sommer sur les impulsions autorisées et, en fait, à *intégrer* sur les impulsions.

Encadré 6.1: densité d'impulsions pour les états de translation

Pour sommer sur les états décrivant la translation d'une particule dans une boîte de volume V, on somme sur les *impulsions autorisées*. Il y a

$$\frac{\sqrt{d^3\vec{p}}}{h^3}$$
 impulsions autorisées dans  $d^3\vec{p}$ .

(C'est ce qu'on appelle la *densité d'états en impulsion*.) Les impulsions autorisées sont tellement nombreuses que l'on peut remplacer la somme par une intégrale

$$\sum_{\substack{\text{états de}\\ \text{anslation}}} \left[ \dots \right] = \sum_{\vec{p} \text{ autorisés}} \left[ \dots \right] = \iiint \frac{V \, \mathrm{d}^3 \vec{p}}{h^3} \left[ \dots \right].$$

Ces résultats seront obtenus et expliqués en TD.

En mécanique classique, on dirait qu'il faut sommer (ou plutôt intégrer) sur toutes les impulsions et positions de la particule. Mais en mécanique quantique, on fait une somme sur les états propres d'impulsion; pour ces états la particule est entièrement délocalisée dans tout le volume, et il n'y a aucune somme à faire sur le volume.

L'énergie de la particule est  $\epsilon_{\text{translation}} = \vec{p}^2/(2m)$ ; on peut maintenant calculer la fonction de partition

$$z_{\text{translation}} = \sum_{\vec{p} \text{ autorisés}} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} = \iiint \frac{V \,\mathrm{d}^3 \vec{p}}{h^3} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}}.$$
(6.8)

Comme on pourrait écrire  $V = \iiint d^3 \vec{x}$ , on remarque que l'on a retrouvé l'expression (5.53) avec  $\epsilon(\vec{x}, \vec{p}) = \vec{p}^2/(2m)$ .

#### 6.2.2 Longueur d'onde thermique de de Broglie

Calculons maintenant  $z_{\text{translation}}$  à partir de l'équation (6.8). C'est une intégrale triple qui se calcule aussi facilement en cartésien qu'en sphérique :

$$z_{\text{translation}} = \iiint \frac{V \, \mathrm{d}^{3} \vec{p}}{h^{3}} \, e^{-\beta \frac{\vec{p}^{2}}{2m}} = \iiint \frac{V \, \mathrm{d} p_{x} \, \mathrm{d} p_{y} \, \mathrm{d} p_{z}}{h^{3}} \, e^{-\beta \frac{p_{x}^{2} + p_{y}^{2} + p_{z}^{2}}{2m}}, \tag{6.9}$$
$$= V \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d} p_{x}}{h} e^{-\beta \frac{p_{x}^{2}}{2m}} \right] \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d} p_{y}}{h} e^{-\beta \frac{p_{y}^{2}}{2m}} \right] \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d} p_{z}}{h} e^{-\beta \frac{p_{z}^{2}}{2m}} \right] = V \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d} p}{h} e^{-\beta \frac{p_{z}^{2}}{2m}} \right]^{3}.$$

Avant de terminer le calcul, on remarque que l'on vient de factoriser  $z_{\text{translation}}$  en un produit de trois termes faisant respectivement intervenir  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$ . C'est un cas particulier du résultat général de factorisation discuté dans la section 5.3, obtenu parce que l'énergie s'écrit comme une somme de trois termes indépendants :  $\epsilon_{\text{translation}} = p_x^2/(2m) + p_y^2/(2m) + p_z^2/(2m)$ .

L'intégrale gaussienne dans la dernière écriture de (6.9), se calcule facilement (à savoir faire). Elle a la dimension de l'inverse d'une longueur, puisque  $z_{\text{translation}}$  est sans dimension. On est donc conduit à introduire une longueur microscopique dépendant de la température que l'on appelle *la longueur d'onde thermique de de Broglie*  $\lambda$ :

Encadré 6.2: Longueur d'onde thermique de de Broglie

On définit la longueur d'onde thermique de de Broglie  $\lambda$  par

$$\lambda = \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}p}{h} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right]^{-1} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_{\mathrm{B}} T}} = \frac{\sqrt{2\pi} \hbar}{\sqrt{m k_{\mathrm{B}} T}}.$$

La fonction de partition d'une particule en translation s'écrit alors

$$z_{\text{translation}} = \frac{V}{\lambda^3}.$$

On peut alors calculer l'énergie de translation moyenne en utilisant la formule générale de l'encadré 5.1

$$\langle \epsilon_{\text{translation}} \rangle = -\frac{\partial \ln z_{\text{translation}}}{\partial \beta} = -\frac{\partial (\ln V - 3\ln \lambda)}{\partial \beta} = 3\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \beta} = \frac{3}{\lambda}\frac{\partial \lambda}{\partial \beta}.$$
 (6.10)

Or  $\lambda \propto T^{-1/2} \propto \beta^{1/2}$ . Ceci implique que  $\frac{\partial \lambda}{\partial \beta} = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{\beta}$  (c'est une astuce de calcul très pratique, réfléchissez y), et on obtient, avec (6.7)

$$\langle \epsilon_{\text{translation}} \rangle = \frac{3}{2\beta} = \frac{3}{2} k_{\text{B}} T, \qquad c_{\text{translation}} = \frac{3}{2} R.$$
 (6.11)

On aurait pu aussi utiliser directement le théorème d'équipartition de l'énergie, encadré 4.4 :  $\epsilon_{\text{translation}} = p_x^2/(2m) + p_y^2/(2m) + p_z^2/(2m)$  est la somme de trois termes quadratiques, et chacun de ces termes a une moyenne égale à  $\frac{1}{2}k_{\text{B}}T$ . La longueur d'onde de Broglie a une interprétation simple. Pour la particule que l'on considère, sur l'axe des x (par exemple), on a  $\langle p_x \rangle = 0$  et, d'après le théorème d'équipartition de l'énergie,  $\langle p_x^2 \rangle = mk_{\rm B}T$ . L'incertitude sur  $p_x$ , c'est-à-dire l'écart type de  $p_x$ , est donc  $\sqrt{mk_{\rm B}T}$ . D'après le principe d'incertitude de Heisenberg, l'incertitude sur x doit être d'ordre  $h/\sqrt{mk_{\rm B}T}$ , c'est-à-dire, à un facteur  $\sqrt{2\pi}$  près, égale à  $\lambda$ .

Il est donc légitime de considérer que  $\lambda$  est une mesure de la largeur typique du paquet d'onde représentant une particule à la température T. Si cette longueur est faible devant la distance typique entre deux particules, les effets quantiques sont négligeables et l'approximation classique  $Z \approx z^N/N!$ , voir (6.1), est justifiée.

Pour une molécule d'azote à 300 K, on trouve  $\lambda = 0.02$  nm, ce qui est cent fois plus petit que la distance typique (3 nm) entre deux molécules de gaz. L'air est un gaz parfait classique. Dans un métal conducteur, chaque atome fournit un électron de conduction, et l'on peut assimiler ces électrons à un gaz parfait. La distance typique entre deux électrons est égale à la distance typique entre deux atomes, soit 0,3 nm. On trouve par ailleurs  $\lambda = 4.3$  nm : le gaz d'électrons est fortement quantique.

# 6.3 La vibration, la rotation, et les autres termes

#### 6.3.1 Contribution des termes de vibration

On considère une molécule diatomique (c'est la cas le plus simple). En première approximation, les modes de vibration de la molécule peuvent être décrits par un oscillateur harmonique de pulsation  $\omega$ 

L'oscillateur harmonique a déjà été décrit dans la section 5.4. En reformulant légèrement les résultats obtenus :

• L'échelle d'énergie caractéristique (qui sépare les domaines basse et haute températures) est

$$\Delta_{\text{vibration}} = \hbar\omega. \tag{6.12}$$

C'est la différence d'énergie entre le fondamental et le premier état excité.

• À haute température, on retrouve les résultats classiques

$$\langle \epsilon_{\text{vibration}} \rangle \approx k_{\text{B}}T, \qquad c_{\text{vibration}} \approx R \qquad \text{si } k_{\text{B}}T \gg \Delta_{\text{vibration}}$$
(6.13)

• À basse température, le système est coincé dans le fondamental

$$\langle \epsilon_{\text{vibration}} \rangle \approx \frac{\hbar\omega}{2}, \qquad c_{\text{vibration}} \ll R \qquad \text{si } k_{\text{B}}T \ll \Delta_{\text{vibration}} \qquad (6.14)$$

L'expression exacte de  $c_{\text{vibration}}$  et sa représentation graphique sont données dans (5.47).

Pour fixer les idées, on a  $\Delta_{\text{vibration}}/k_{\text{B}} \approx 3\,390\,\text{K}$  pour la molécule de diazote. (Cette quantité se mesure par spectroscopie, mais le résultat que l'on trouve est plutôt  $\sigma = 2\,359\,\text{cm}^{-1}$ . Il s'agit du nombre d'onde correspondant :  $\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ , avec  $\lambda$  la longueur d'onde et  $\nu$  la fréquence, et donc  $\hbar\omega = h\nu = hc\sigma$ .)

À température ambiante  $T \approx 300 \,\mathrm{K}$ , on voit que pour le diazote,  $k_{\rm B}T \ll \Delta_{\rm vibration}$  et  $c_{\rm vibration}$  est négligeable; les modes de vibrations sont gelés à température ambiante. En utilisant la formule exacte (5.47), on trouve  $c_{\rm vibration} \approx 0,0016 \,R$  pour le diazote.

## 6.3.2 Contribution des termes de rotation

Pour une molécule diatomique ou une molécule linéaire, il n'y a que deux degrés de liberté interne qui correspondent aux rotations autour de deux axes perpendiculaires à l'axe internucléaire. Pour des molécules plus compliquées, il y a trois degrés de liberté de rotation. Nous allons étudier en détail le cas le plus simple de la **molécule diatomique hétéronucléaire** et nous donnerons simplement le résultat pour les autres cas qui sont un peu plus complexes.

Les molécules diatomiques hétéronucléaires ont deux degrés de liberté correspondant à la rotation. L'hamiltonien décrivant ce mouvement s'écrit :

$$\mathcal{H}_{\text{rotation}} = \frac{\mathcal{L}^2}{2I},\tag{6.15}$$

où  $\mathcal{L}$  est l'opérateur moment cinétique orbital et I le moment d'inertie de la molécule. Les états propres du moment cinétique peuvent être décrits par deux nombres quantiques :  $\ell$  et m, où  $\ell$  est un entier positif ou nul et m est un entier tel que

$$-\ell \le m \le \ell. \tag{6.16}$$

L'état propre  $|\ell, m\rangle$  vérifie alors

$$\mathcal{L}^{2} |\ell, m\rangle = \ell(\ell+1) \,\hbar^{2} |\ell, m\rangle , \mathcal{L}_{z} |\ell, m\rangle = m\hbar |\ell, m\rangle .$$

$$(6.17)$$

Les énergies propres sont donc de la forme

$$\epsilon_{\text{rotation}}(\ell, m) = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2I}, \qquad \ell = 0, 1, 2, \dots \quad \text{et } m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell.$$
(6.18)

Cette énergie ne dépend pas de m. Par contre, le niveau d'énergie correspondant à une certaine valeur de  $\ell$  est  $2\ell + 1$  fois dégénéré, où  $2\ell + 1$  fois est le nombre de valeurs de m possibles.

Le fondamental a une énergie nulle, le premier état excité une énergie  $\hbar^2/I$ . On définit l'échelle d'énergie caractéristique par

$$\Delta_{\text{rotation}} = \frac{\hbar^2}{2I}.$$
(6.19)

(On suit la convention habituelle de définir  $\Delta_{\text{rotation}}$  comme la moitié du gap.)

On écrit la fonction de partition en sommant sur tous les états quantiques :

$$z_{\text{rotation}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} e^{-\beta\epsilon_{\text{rotation}}(\ell,m)} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1)e^{-\beta\Delta_{\text{rotation}}\ell(\ell+1)}.$$
 (6.20)

On ne sait pas évaluer la somme (6.20) analytiquement. Cependant, si  $\beta \Delta_{\text{rotation}} \ll 1$ , on peut remplacer la somme par l'intégrale et obtenir

$$z_{\text{rotation}} \approx \int_0^\infty \mathrm{d}\ell \,(2\ell+1)e^{-\beta\Delta_{\text{rotation}}\ell(\ell+1)} = \frac{k_{\rm B}T}{\Delta_{\text{rotation}}} \qquad \text{si } k_{\rm B}T \gg \Delta_{\text{rotation}}. \tag{6.21}$$

On obtient donc, à haute température,

$$\langle \epsilon_{\text{rotation}} \rangle = -\frac{\partial \ln z_{\text{rotation}}}{\partial \beta} \approx k_{\text{B}}T, \quad c_{\text{rotation}} \approx R \qquad \text{si } k_{B}T \gg \Delta_{\text{rotation}}.$$
 (6.22)

Le résultat haute température est le résultat classique : en effet, la particule peut tourner selon deux axes et son énergie s'écrit alors, classiquement,  $\epsilon_{\text{rotation}} = \frac{1}{2}I\omega_1^2 + \frac{1}{2}I\omega_2^2$ , avec Ile moment d'inertie et  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  les vitesses angulaires. Comme cette énergie est la somme de deux termes quadratiques, on retrouve bien  $\langle \epsilon_{\text{rotation}} \rangle \approx k_{\text{B}}T$  dans cette limite classique, haute température.

À basse température, comme expliqué dans la section 4.2.3, le système est « coincé » dans l'état de plus basse énergie  $\ell = 0$ :

$$\langle \epsilon_{\text{rotation}} \rangle \approx 0, \qquad c_{\text{rotation}} \ll R \qquad \text{si } k_{\text{B}}T \ll \Delta_{\text{rotation}}.$$
 (6.23)

Pour des valeurs de  $k_{\rm B}T$  proches de  $\Delta_{\rm rotation}$ , il n'y a pas d'expression analytique et il faut faire un calcul numérique; le résultat est représenté sur la figure cicontre.

Pour des molécules diatomiques homonucléaires (par exemple  $O_2$ ) et les molécules polyatomiques linéaires (par exemple  $CO_2$ ), il faut un petit peu modifier (6.20), mais l'allure générale de  $c_{\text{rotation}}$  en fonction de la température reste très similaire



à celle représentée. Pour des molécules plus compliquées, il y a trois degrés de liberté internes de rotation et la contribution de la rotation à la chaleur spécifique à haute température est  $\frac{3}{2}R$ . Les degrés de liberté ont en général des températures caractéristiques différentes et se dégèlent les uns après les autres.

Calculons un ordre de grandeur. Le moment d'inertie de deux masses m séparées par une distance L par rapport au milieu des deux masses est  $I = 2 \times m(\frac{L}{2})^2 = \frac{1}{2}mL^2$ . Si on considère la molécule de diazote, on a  $m = (14 \text{ g/mol})/\mathcal{N}_A \approx 210^{-26} \text{ kg et } L \approx 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ . Cela donne  $I \approx 10^{-46} \text{ kg m}^2$ . On obtient alors avec (6.19) que  $\Delta_{\text{rotation}}/k_{\text{B}} \approx \hbar^2/(2Ik_{\text{B}}) \approx 3 \text{ K}$ . La valeur exacte est 2,9 K. Cela signifie qu'à température ambiante, on est dans la limite haute température pour la rotation, et que  $c_{\text{rotation}} \approx R$  avec une très grande précision pour une molécule diatomique.

#### 6.3.3 Les autres termes, et un bilan

Nous avons vu que la capacité thermique à volume constant des degrés de translation est donnée par le résultat classique

$$c_{\text{translation}} = \frac{3}{2}R.$$
(6.24)

Pour la vibration et la rotation d'une molécule diatomique, la capacité thermique est donnée par le résultat classique à haute température, et est négligeable à basse température :

$$\begin{cases} c_{\text{rotation}} \approx R & \text{si } k_{\text{B}}T \gg \Delta_{\text{rotation}}, \\ c_{\text{rotation}} \approx 0 & \text{si } k_{\text{B}}T \ll \Delta_{\text{rotation}}, \end{cases} \begin{cases} c_{\text{vibration}} \approx R & \text{si } k_{\text{B}}T \gg \Delta_{\text{vibration}}, \\ c_{\text{vibration}} \approx 0 & \text{si } k_{\text{B}}T \ll \Delta_{\text{vibration}}. \end{cases}$$
(6.25)

Pour un gaz usuel à température ambiante, on est dans la limite haute température pour la rotation et la limite basse température pour la vibration. On dit que la rotation est *totalement* excitée, et que la vibration est gelée.

Pour chaque degré de liberté à part la translation, on pourra introduire de la même manière une échelle d'énergie  $\Delta_{\text{degré de liberté}}$  donnée par le gap telle que  $c_{\text{degré de liberté}} \approx 0$  si  $k_{\text{B}}T \ll \Delta_{\text{degré de liberté}}$ . (Pour les degrés de translation, l'expression (6.24) devient fausse à basse température parce que l'approximation  $Z = z^N/N!$  devient incorrecte, et pas parce  $k_{\text{B}}T$  devient de l'ordre du gap  $\Delta_{\text{translation}}$ , qui est extrêmement faible.)

On peut estimer l'échelle d'énergie  $\Delta_{\text{électrons}}$  liée à l'excitation du nuage électronique en considérant le cas simple de l'atome d'hydrogène. On sait d'après la loi de Rydberg que les niveaux d'énergie de l'électron d'un atome d'hydrogène sont donnés par  $E_n = -(13, 6 \text{ eV})/n^2$ . Le gap est donc  $\Delta_{\text{électron}} = E_2 - E_1 = \frac{3}{4} \times 13, 6 \text{ eV} = 1, 6 \times 10^{-18} \text{ J}$ , ce qui correspond à une température  $\Delta_{\text{électron}}/k_B \approx 120\,000 \text{ K}$ . On voit que l'électron de l'atome d'hydrogène va rester coincé dans son fondamental à toute température raisonnable, et il en sera également de même pour les nuages électroniques des molécules usuelles.

Les noyaux des atomes restent également coincés dans leur fondamental; les énergies nécessaires pour les exciter sont de l'ordre du MeV, bien au delà de ce qui est accessible thermiquement.

Quelques valeurs expérimentales (copiées depuis l'ouvrage *Physique Statistique*, L. Couture et R. Zitoun, ellipses 1992), sont données dans la table ci-contre. On a indiqué, pour chaque degré de liberté, la valeur de  $\Delta/k_{\rm B}$ , en kelvin.

	rotation	vibration	électrons
HD	$65,7\mathrm{K}$	$5492\mathrm{K}$	$132000\mathrm{K}$
CO	$2,8\mathrm{K}$	$3122\mathrm{K}$	$93600\mathrm{K}$
HCl	$15,2\mathrm{K}$	$4302\mathrm{K}$	$63300\mathrm{K}$
$H_2$	$87,5\mathrm{K}$	$6324\mathrm{K}$	$132000\mathrm{K}$
$N_2$	$2,9\mathrm{K}$	$3395\mathrm{K}$	$99700\mathrm{K}$
$O_2$	$2,1\mathrm{K}$	$2274\mathrm{K}$	$11400\mathrm{K}$

#### Encadré 6.3: Degrés de libertés gelés et excités

- Les degrés de translation sont toujours excité.
- Les degrés de rotation sont presque toujours excités, sauf pour quelques molécules très légères à basse température.
- Les degrés de vibration sont gelés à température ambiante, mais peuvent être excités si on chauffe le gaz.
- On peut ignorer les autres degrés de liberté (électrons et noyaux), qui sont toujours gelés.

# 6.4 La capacité thermique du gaz parfait

### 6.4.1 Le gaz monoatomique

Pour le gaz monoatomique, il n'y a ni vibration, ni rotation. On a donc, tout simplement,

$$c_V = c_{\text{translation}} = \frac{3}{2}R.$$
(6.26)

### 6.4.2 Le gaz diatomique

Pour le gaz diatomique, on écrira

$$c_V = c_{\text{translation}} + c_{\text{rotation}} + c_{\text{vibration}}.$$
 (6.27)

(Comme on l'a vu section 6.3.3, on peut négliger  $c_{\text{électrons}}, c_{\text{noyaux}}, \dots$ )

On a toujours  $c_{\text{translation}} = \frac{3}{2}R$ . On a vu que  $c_{\text{rotation}} \approx R$  (sauf à basse température), et que  $c_{\text{vibration}} \approx 0$  (sauf à haute température). On obtient donc

$$c_V = \frac{5}{2}R$$

pour le gaz diatomique à température ambiante.

On peut cependant être plus précis et donner  $c_V$  en fonction de T en prenant en compte la courbe complète de  $c_{\text{rotation}}(T)$ et de  $c_{\text{vibration}}(T)$ . On obtient par exemple la figure ci-contre pour la molécule HD.



À très haute température, les approximations que nous avons faites commencent à ne plus être vérifiées et la chaleur spécifique expérimentale commence à dévier de la théorie : le potentiel entre les deux atomes n'est pas vraiment harmonique, le moment d'inertie dépend de l'amplitude des oscillations, la force centrifuge exerce une influence sur la distance interatomique, etc.

# Chapitre 7

# Gaz de photons, rayonnement du corps noir

# 7.1 Énergie électromagnétique contenue dans un four

On considère un four, c'est-à-dire une enceinte fermée de volume V maintenue à la température T. Les parois du four émettent et absorbent un rayonnement électromagnétique (dans l'infrarouge, pour un four de cuisine; c'est ce rayonnement qui cuit les aliments). On cherche à décrire ce rayonnement électromagnétique, et en particulier son énergie, avec les outils de la physique statistique.

#### 7.1.1 Le gaz de photons

On peut traiter de manière particulaire le rayonnement électromagnétique contenu dans le four en disant que les parois du four émettent et absorbent des photons.

Un photon est une particule bosonique sans masse. L'énergie d'un photon d'impulsion  $\vec{p}$  est

$$\epsilon = \|\vec{p}\|c = \hbar\omega = h\nu = \frac{hc}{\lambda},\tag{7.1}$$

avec c la vitesse de la lumière,  $\lambda$  la longueur d'onde,  $\nu$  la fréquence et  $\omega$  la pulsation du photon. Par ailleurs, le photon a une polarisation qui peut être décomposée sur une base à deux éléments (par exemple horizontal et vertical, ou  $\circlearrowright$  et  $\circlearrowright$ ). Cette polarisation correspond à la polarisation du rayonnement électromagnétique.

Comme les photons n'interagissent (pratiquement) pas, on a essentiellement un gaz parfait, mais avec deux grosses différences : d'abord, l'énergie d'un photon n'est pas  $\vec{p}^{2}/(2m)$ (comme pour une particule massive), mais est donnée par (7.1) et, surtout,

#### le nombre de photons dans l'enceinte n'est pas fixé

puisque les photons sont absorbés et émis par les parois. Cela implique que l'on ne pourra pas suivre le même programme que pour un gaz parfait de molécules (à savoir calculer z, la fonction de partition à une seule particule, en déduire  $Z \approx z^N/N!$  (encadré 5.9), puis calculer E, F, etc.) parce qu'on ne connait pas *a priori* la valeur de N. On ne peut donc pas factoriser Z sur les particules mais, comme on va le voir, on pourra factoriser Z sur les *états quantiques.* Cette factorisation permettra (en Master) de traiter les gaz quantiques et la condensation de Bose-Einstein.

### 7.1.2 États d'un photon

Pour calculer la fonction de partition, on doit sommer  $e^{-\beta E_{\sigma}}$  sur tous les microétats  $\sigma$ , c'est-à-dire sur tous les éléments d'une base d'états propres de l'hamiltonien, voir encadré 5.1.

On considère d'abord un seul photon; en choisissant, comme dans la section 6.2, des conditions au bord périodiques, on obtient une base de l'hamiltonien très simple à décrire : un élément de la base pour un photon (ce qu'on appellera un « état quantique ») est donné par un état propre de l'opérateur impulsion et une polarisation  $\circlearrowright$  ou  $\circlearrowright$ . Par ailleurs, comme pour les particules massives, les conditions aux bords de l'enceinte imposent une discrétisation des impulsions autorisées. On rappelle que

il y a 
$$\frac{V \,\mathrm{d}^3 \vec{p}}{h^3}$$
 impulsions autorisées dans  $\mathrm{d}^3 \vec{p}$ , (7.2)

et que toute somme sur les impulsions peut s'écrire comme une intégrale, voir encadré 6.1. Comme un photon a par ailleurs deux polarisations possibles ( $\circlearrowright$  ou  $\circlearrowright$ ), on en déduit que

il y a  $2\frac{V d^3 \vec{p}}{h^3}$  états quantiques pour un photon dont l'impulsion est dans  $d^3 \vec{p}$ . (7.3)

De manière générique, on note ces états quantiques avec la lettre  $\theta$ .

# 7.1.3 États propres du système

On rappelle que, pour les particules massives, on avait décrit les microétats par une liste :

$$\begin{bmatrix} \text{Un micro-état du système} \end{bmatrix} = \begin{cases} \text{Particule 1 : état quantique } \theta_1, \\ \text{Particule 2 : état quantique } \theta_2, \\ \dots \\ \text{Particule } N : état quantique } \theta_N, \end{cases}$$
(7.4)

voir (5.32). Cette approche surcomptait le nombre de microétats (puisqu'on a le même microétat en changeant l'ordre des lignes), et on avait compensé en divisant par N! dans l'expression de Z. Puisque le nombre N de particules n'est pas fixé dans le cas du gaz de photons, on ne peut plus utiliser cette approche, et on va complètement changer de point de vue.

On décrit les états propres du gaz de photon de la façon suivante ; au lieu de donner l'état quantique de chaque particule, on donne le nombre de particules se trouvant dans chacun des états quantiques possibles :

$$\begin{bmatrix} \text{Un microétat du gaz de photons} \end{bmatrix} = \begin{cases} \text{État quantique 1 : contient } n_1 \text{ particules,} \\ \text{État quantique 2 : contient } n_2 \text{ particules,} \\ \text{État quantique 3 : contient } n_3 \text{ particules,} \\ \dots \end{bmatrix}$$
(7.5)

On a numéroté les états quantiques  $\theta$  (caractérisés par leur impulsion et leur polarisation) de manière arbitraire. La liste qui précède est infiniment longue, puisqu'il y a un nombre

infini d'états quantiques possibles, mais ce n'est pas très grave. Comme les photons sont des bosons, il peut y en avoir un nombre arbitraire dans chaque état quantique. Les nombres  $n_{\theta}$  peuvent donc prendre toutes les valeurs entières entre zéro et l'infini. Cependant, il n'y a qu'un nombre fini d'états quantiques  $\theta$  tels que  $n_{\theta} \neq 0$ .

#### 7.1.4 Calcul de la fonction de partition

Une fois qu'on a numéroté tous les états quantiques accessibles à une particule comme dans la liste (7.5), donner un microétat  $\sigma$  du système complet revient à donner les *nombres* d'occupation  $n_{\theta}$  de chaque état quantique. Sommer sur tous les microétats revient à sommer sur toutes les valeurs de tous les  $n_{\theta}$ :

$$Z = \sum_{\sigma} e^{-\beta E_{\sigma}} = \sum_{n_1 \ge 0} \sum_{n_2 \ge 0} \sum_{n_3 \ge 0} \dots e^{-\beta E(n_1, n_2, n_3, \dots)}.$$
 (7.6)

(Oui, il y a un nombre infini de symboles  $\sum$  dans l'égalité précédente, puisqu'il y a un nombre infini d'états quantiques. Les points de suspension sont une bien belle chose.) Notez qu'il n'y a pas de problème de surcomptage dans cette nouvelle manière de décrire le système : chaque microétat est repéré par une liste de nombres  $\{n_{\theta}\}$  et une seule, et échanger les valeurs (supposées différentes) de  $n_1$  et de  $n_2$  conduit bien à deux microétats différents. Il n'y aura pas de correction à faire en divisant par N! à la fin.

Quelle est l'énergie du système quand il est dans le microétat  $\sigma = (n_1, n_2, n_3, ...)$ ? Si on pose  $\epsilon_{\theta}$  l'énergie d'un seul photon se trouvant dans le microétat  $\theta$ , on a clairement, puisqu'on a supposé l'absence d'interactions,

$$E_{\sigma} = E(n_1, n_2, n_3, \ldots) = n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + n_3 \epsilon_3 + \cdots$$
(7.7)

(Il y a  $n_1$  particules avec l'énergie  $\epsilon_1$ , et  $n_2$  particules avec l'énergie  $\epsilon_2$ , etc.) Dans (7.6), on obtient

$$Z = \sum_{n_1 \ge 0} \sum_{n_2 \ge 0} \sum_{n_3 \ge 0} \dots e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + n_3\epsilon_3 + \dots)}$$
  
= 
$$\sum_{n_1 \ge 0} \sum_{n_2 \ge 0} \sum_{n_3 \ge 0} \dots e^{-\beta n_1\epsilon_1} \times e^{-\beta n_2\epsilon_2} \times e^{-\beta n_3\epsilon_3} \times \dots$$
  
= 
$$\left(\sum_{n_1 \ge 0} e^{-\beta n_1\epsilon_1}\right) \times \left(\sum_{n_2 \ge 0} e^{-\beta n_2\epsilon_2}\right) \times \left(\sum_{n_3 \ge 0} e^{-\beta n_3\epsilon_3}\right) \times \dots$$
  
notion d'état so factoriso

Ici encore, la fonction d'état se factorise.

Pour le gaz de photons, on a

$$Z = \zeta_1 \times \zeta_2 \times \zeta_3 \times \dots = \prod_{\substack{\text{états} \\ \text{quantiques } \theta}} \zeta_\theta$$

où  $\zeta_{\theta}$  est la fonction de partition associée à un état quantique :

$$\zeta_{\theta} = \sum_{n \ge 0} e^{-\beta n \epsilon_{\theta}}$$

Remarque : cette factorisation est très différente de celle de l'encadré 5.9, obtenue pour des particules massives, qui était  $Z = z_1 \times z_2 \times \cdots \times z_N$  ou  $Z = z^N/N!$ . Pour les particules massives, on avait un produit de N termes, et chaque terme correspondait à une particule. Dans le cas du gaz de photon, Z est le produit d'un nombre infini de termes, et chaque terme correspond à un état quantique  $\theta$ .

#### 7.1.5 Le taux d'occupation

On peut appliquer la loi de Boltzmann (voir par exemple l'encadré 5.10) pour obtenir la probabilité d'observer le système dans un microétat  $\sigma = \{n_1, n_2, n_3, \ldots\}$ ; on obtient

$$P_{\sigma} = \operatorname{Proba}(n_1, n_2, n_3, \ldots) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\sigma}} = \frac{e^{-\beta n_1 \epsilon_1}}{\zeta_1} \times \frac{e^{-\beta n_2 \epsilon_2}}{\zeta_2} \times \frac{e^{-\beta n_3 \epsilon_3}}{\zeta_3} \times \cdots$$
(7.9)

où l'on a utilisé (7.7) et la factorisation de Z de l'encadré 7.1. La probabilité de  $n_1, n_2, n_3, \ldots$  se factorise, ce qui signifie que les variables aléatoires  $n_1, n_2, n_3, \ldots$  sont indépendantes ; l'occupation d'un état quantique  $\theta$ , c'est-à-dire le nombre de photons  $n_{\theta}$  qui sont dans cet état, est une variable aléatoire indépendante des occupations des autres états quantiques. La distribution de cette variable ne dépend que de l'énergie de l'état quantique considéré (et, bien sûr, de la température du système) et est donnée par

$$\operatorname{Proba}(n_{\theta}) = \frac{e^{-\beta n_{\theta} \epsilon_{\theta}}}{\zeta_{\theta}}, \qquad (7.10)$$

comparez à l'équation (5.40).

À partir de la distribution (7.10) du nombre  $n_{\theta}$  de particules dans l'état quantique  $\theta$ , on obtient le nombre moyen de particules dans l'état  $\theta$ :

$$\langle n_{\theta} \rangle = \sum_{n_{\theta} \ge 0} n_{\theta} \operatorname{Proba}(n_{\theta}).$$
 (7.11)

L'énergie moyenne présente dans cet état quantique est alors  $\langle n_{\theta} \rangle \epsilon_{\theta}$ .

On montre facilement à partir de (7.10) (exercice) que l'on a, comme pour (5.41),

$$\left[\text{énergie moyenne dans l'état } \theta\right] = \langle n_{\theta} \rangle \epsilon_{\theta} = -\frac{\partial \ln \zeta_{\theta}}{\partial \beta}.$$
(7.12)

Insistons encore une fois : l'équation (7.12) donne l'énergie moyenne dans un état  $\theta$ , où la moyenne est faite sur le nombre de particules pouvant occuper cet état, alors que l'équation (5.41) donne l'énergie moyenne portée par une particule, où la moyenne est faite sur tous les états quantiques dans lesquels on peut trouver cette particule.

Il est temps de calculer  $\zeta_{\theta}$ . L'expression de l'encadré 7.1 est une somme géométrique de raison  $e^{-\beta\epsilon_{\theta}}$  et on obtient immédiatement

$$\zeta_{\theta} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon_{\theta}}}.\tag{7.13}$$

L'équation (7.12) permet alors de déterminer  $\langle n_{\theta} \rangle$ . On trouve, après simplification,

#### Encadré 7.2: Le taux d'occupation

Le nombre moyen de photons dans le mode quantique  $\theta$ , appelé « taux d'occupation », vaut

 $\langle n_{\theta} \rangle = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_{\theta}} - 1}.$ 

On voit donc que le nombre  $n_{\theta}$  de photons dans un état quantique  $\theta$  est une fonction croissante de la température et décroissante de l'énergie  $\epsilon_{\theta}$  de chaque photon dans cet état quantique.

### 7.1.6 L'énergie dans l'enceinte

Connaissant le taux d'occupation  $\langle n_{\theta} \rangle$  de chaque mode quantique, on obtient par une simple somme le nombre moyen de photons et l'énergie moyenne dans le four :

$$\langle N \rangle = \sum_{\substack{\text{états}\\ \text{quantiques } \theta}} \langle n_{\theta} \rangle, \qquad \langle E \rangle = \sum_{\substack{\text{états}\\ \text{quantiques } \theta}} \langle n_{\theta} \rangle \epsilon_{\theta}. \qquad (7.14)$$

On pourrait aussi calculer les écarts-type de N et E, mais on ne ferait que retrouver le résultat général de la physique statistique : pour un système macroscopique, les fluctuations de N et E sont négligeables, et en particulier on peut assimiler  $\langle E \rangle$  à l'énergie interne U.

Il reste à effectuer ces sommes; concentrons-nous sur l'énergie interne  $U = \langle E \rangle$ . On rappelle qu'un état quantique  $\theta$  est caractérisé par son impulsion  $\vec{p}$  et sa polarisation, et que l'énergie de chaque photon est  $\epsilon_{\theta} = ||\vec{p}||c$ . En utilisant l'encadré 7.2 on a donc

$$\begin{bmatrix} \text{Nombre moyen de photons dans} \\ \text{un mode quantique d'impulsion } \vec{p} \end{bmatrix} = \frac{1}{e^{\beta \|\vec{p}\|c} - 1}.$$
(7.15)

Chacun de ces photons a une énergie  $\epsilon_{\theta} = \|\vec{p}\|c$ , et donc

$$\begin{bmatrix} \text{Énergie moyenne présente dans} \\ \text{un mode quantique d'impulsion } \vec{p} \end{bmatrix} = \frac{\|\vec{p}\|c}{e^{\beta \|\vec{p}\|c} - 1}.$$
(7.16)

On rappelle (7.3) : il y a  $2V d^3 \vec{p}/h^3$  états quantiques dans un volume élémentaire  $d^3 \vec{p}$  de l'espace des impulsions. Chacun de ces états contient en moyenne l'énergie (7.16), et donc

$$\begin{bmatrix} \text{Énergie moyenne présente dans les modes} \\ \text{quantiques dont l'impulsion est dans } d^3 \vec{p} \end{bmatrix} = 2 \frac{V \, \mathrm{d}^3 \vec{p}}{h^3} \frac{\|\vec{p}\|c}{e^{\beta \|\vec{p}\|c} - 1}.$$
 (7.17)

Il ne reste plus qu'à sommer sur tous les volumes élémentaires  $d^3\vec{p}$ , c'est-à-dire intégrer

$$U = \iiint 2 \frac{V \,\mathrm{d}^3 \vec{p}}{h^3} \frac{\|\vec{p}\| c}{e^{\beta \|\vec{p}\| c} - 1}.$$
(7.18)

L'énergie interne est proportionnelle au volume (on s'y attendait, par extensivité). Comme on intègre une quantité qui ne dépend que de la norme, on passe en coordonnées sphériques, et on écrit que  $\iint_{\text{angles}} d^3 \vec{p} = 4\pi p^2 \, dp$ , qui est le volume dans l'espace des impulsions de la région où l'impulsion a une norme entre p et p + dp. On a donc, après division par V,

$$\frac{U}{V} = \int_0^\infty 2\frac{4\pi p^2 \,\mathrm{d}p}{h^3} \frac{pc}{e^{\beta pc} - 1} = \frac{8\pi c}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^3 \,\mathrm{d}p}{e^{\beta pc} - 1}.$$
(7.19)

La signification de cette expression est que, dans le four, les photons dont l'impulsion a une norme comprise entre p et p + dp transportent une énergie par unité de volume égale à

 $\begin{bmatrix} \text{Énergie par unité de volume transportée par les photons} \\ \text{dont la norme de l'impulsion est comprise entre } p \text{ et } p + dp \end{bmatrix} = \frac{8\pi c}{h^3} \frac{p^3 \, \mathrm{d}p}{e^{\beta pc} - 1}.$  (7.20)

Dans (7.19), faisons le changement de variable et posons  $p = \frac{x}{\beta c} = x \frac{k_{\rm B}T}{c}$ ; on obtient

$$\frac{U}{V} = \frac{8\pi (k_{\rm B}T)^4}{(hc)^3} \int_0^\infty \frac{x^3 \,\mathrm{d}x}{e^x - 1} = \frac{(k_{\rm B}T)^4}{\pi^2 (\hbar c)^3} \int_0^\infty \frac{x^3 \,\mathrm{d}x}{e^x - 1}.$$
(7.21)

(Attention, au passage de h à  $\hbar$ .) On a sorti tous les paramètres physiques de l'intégrale : l'énergie contenue dans le four est proportionnelle à la température puissance quatre. L'intégrale qui intervient dans le coefficient de proportionnalité est un nombre qu'on peut évaluer numériquement; il se trouve que, miraculeusement, ce nombre peut être calculé et vaut  $\pi^4/15$ . Le résultat final est donc

$$\frac{U}{V} = \frac{8\pi^5 (k_B T)^4}{15(hc)^3} = \frac{\pi^2 (k_B T)^4}{15(\hbar c)^3}.$$
(7.22)

## 7.1.7 L'énergie dans l'enceinte à une longueur d'onde donnée

Déterminons maintenant l'énergie transportée par des photons dont la longueur d'onde est comprise entre  $\lambda$  et  $\lambda + d\lambda$ . Cela correspond à des photons dont l'impulsion a une norme comprise entre p et p - dp, avec  $p = h/\lambda$ , voir (7.1), et donc  $dp = (h/\lambda^2) d\lambda$ . En reportant dans (7.20), on obtient

 $\begin{bmatrix} \text{Énergie par unité de volume transportée par les photons} \\ \text{dont la longueur d'onde est comprise entre } \lambda \text{ et } \lambda + d\lambda \end{bmatrix} = \frac{8\pi hc \, d\lambda}{\lambda^5 \left(e^{\beta hc/\lambda} - 1\right)}.$  (7.23)

C'est l'une des formes de la fameuse formule de Planck (1900).

# 7.2 Le rayonnement du corps noir

#### 7.2.1 Rayonnement spontané de la matière

Maintenant que nous savons décrire les photons dans le four, intéressons nous aux parois de ce four. Quand un photon rencontre un matériau quelconque, il peut être réfléchi ou absorbé. Puisqu'à l'équilibre thermodynamique, le nombre de photons dans l'enceinte et leur distribution en longueurs d'onde reste constants, on en déduit que les parois doivent nécessairement émettre spontanément autant de photons qu'elles en absorbent, et ce pour chaque longueur d'onde. Cette émission spontanée n'a aucune raison d'avoir lieu uniquement pour les parois d'un four, et doit donc être générale.

Encadré 7.3: Rayonnement spontané

Chaque élément de surface de n'importe quel morceau de matière à l'équilibre thermodynamique à la température T émet spontanément autant de photons de chaque longueur d'onde par unité de temps qu'il en absorberait si cet élément de surface faisait partie de la paroi d'un four à la température T.

Ce rayonnement est le plus important pour un « corps noir », objet idéal qui absorbe parfaitement toute lumière, sans aucune réflexion.

*Remarque :* Savoir quels photons sont absorbés et réfléchis par un morceau de matière, c'est en connaître la couleur. Un objet qui réfléchit 50% des photons entre 500 nm et 510 nm et absorbe tout le reste apparaît vert. Cet objet émet spontanément comme un corps noir, sauf entre 500 nm et 510 nm où l'émission est deux fois plus faible.

#### 7.2.2 Calcul de l'énergie absorbée par une surface

Calculons ce que reçoit une petite surface  $d\mathcal{S}$  de la paroi du four pendant un petit temps dt. Les photons qui percutent  $d\mathcal{S}$  dans le temps imparti doivent être, à l'origine, à une distance inférieure à c dt de la surface  $d\mathcal{S}$ . On suppose que  $\sqrt{d\mathcal{S}} \ll c dt$ , ce qui nous permet de considérer que la région d'où peuvent venir les photons est une demi-boule centrée en  $d\mathcal{S}$  et de rayon c dt.



On se place en coordonnées sphériques  $(r, \theta, \phi)$  avec un axe des z perpendiculaire à dS et rentrant dans le

four. Considérons un petit volume  $dV = r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi$  au point  $(r, \theta, \phi)$ . La surface dS est vue depuis ce point avec un angle solide  $\cos \theta \, dS/r^2$ , et comme toutes les directions sont équiprobables (isotropie), on obtient que

un photon donné dans dV a une probabilité 
$$\frac{\cos\theta \,\mathrm{d}\mathcal{S}}{4\pi r^2}$$
 d'arriver dans d $\mathcal{S}$ . (7.24)

Si on pose e l'énergie par unité de volume dans le four, on trouve alors que

(énergie venant de dV arrivant sur d
$$\mathcal{S}$$
) =  $e \, \mathrm{d}V \frac{\cos\theta \, \mathrm{d}\mathcal{S}}{4\pi r^2} = e \, \mathrm{d}\mathcal{S} \frac{\sin\theta\cos\theta}{4\pi} \mathrm{d}r \, \mathrm{d}\theta \, \mathrm{d}\phi$ . (7.25)

On intègre maintenant sur toute la demi-boule, c'est-à-dire pour 0 < r < c dt,  $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$  et  $0 < \phi < 2\pi$  et on trouve après un petit calcul

(énergie arrivant sur d
$$\mathcal{S}$$
 pendant  $dt$ ) =  $\frac{ec}{4} dt d\mathcal{S}$ , (7.26)

et donc la puissance reçue par unité de surface de la paroi du four est ec/4.

#### 7.2.3 Puissance surfacique émise

Puisque les puissances reçue et émise doivent être égale, ec/4 doit être également la puissance émise par unité de surface pour un corps noir. En prenant e = U/V donné par l'équation (7.22), on obtient ainsi

#### Encadré 7.4: Loi du rayonnement du corps noir

Un corps noir à la température T émet spontanément un rayonnement électromagnétique dont la puissance est

(Puissance émise par unité de surface) =  $\sigma T^4$ ,

où  $\sigma$  est la constante de Stefan-Boltzmann égale à

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_{\rm B}^4}{15h^3 c^2} = \frac{\pi^2 k_{\rm B}^4}{60\hbar^3 c^2} \approx 5,67 \, 10^{-8} \, {\rm W/m^2/K^4}.$$

Remarques : la valeur de  $\sigma$  est très simple à retenir : cinq six sept huit. La quantité  $\sigma T^4$  est parfois appelée l'exitance, ou émittance, du corps. Quand on fait un bilan énergétique prenant en compte le rayonnement du corps noir, il ne faut pas oublier de comptabiliser l'énergie électromagnétique reçue venant de l'environnement : Un corps noir de surface S à la température T dans une enceinte à la température  $T_{\text{ext}}$  émet avec une puissance  $S\sigma T^4$ , mais reçoit avec une puissance  $S\sigma T^4_{\text{ext}}$  le rayonnement émis par l'enceinte.



FIGURE 7.1 – Intensité lumineuse (c'est-à-dire « exitance spectrale ») émise par un corps noir en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures

La longueur d'onde d'un photon, c'est sa couleur, et la puissance émise, c'est l'intensité lumineuse. Pour déterminer quelle est la puissance émise par le corps noir en fonction de la longueur d'onde, on utilise encore (7.26), mais en prenant pour *e* l'expression donnée par (7.23). On obtient

#### Encadré 7.5: Loi de Planck

La « couleur » du rayonnement émis par un corps noir est décrit par la quantité :

 $\begin{bmatrix} \text{Puissance émise par unité de surface portée par des} \\ \text{photons de longueur d'onde comprise entre } \lambda \text{ et } \lambda + d\lambda \end{bmatrix} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 \left(e^{\beta hc/\lambda} - 1\right)} \, d\lambda.$ 

Remarque : cette quantité (sans le  $d\lambda$ ) est parfois appelée l'exitance (ou émittance) spectrale. À faible  $\lambda$ , une approximation de cette expression est  $2\pi hc^2 e^{-\beta hc/\lambda}/\lambda^5$ , qui est la loi de Wien (1896). À grand  $\lambda$ , une approximation est  $2\pi ck_{\rm B}T/\lambda^4$ , qui est la loi de Rayleigh-Jeans (1900); cette dernière expression est le résultat de la mécanique classique (h n'apparaît pas) et conduit à la « catastrophe ultraviolette », une divergence de la puissance émise à faible longueur d'onde.

La figure 7.1 donne cette intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures.

#### 7.2.4 Lois du déplacement de Wien

La longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}}$  pour laquelle la puissance surfacique émise est maximale s'obtient facilement en dérivant l'expression de l'encadré 7.5. On trouve que  $\lambda_{\text{max}}$  vérifie :

$$e^{\beta hc/\lambda_{\max}}\left(5 - \frac{\beta hc}{\lambda_{\max}}\right) = 5,$$
(7.27)

qui se résout numériquement en  $\beta hc/\lambda_{\rm max} = 4,965$ . En faisant l'application numérique, on trouve

Encadré 7.6: Lois du déplacement de Wien

L'intensité maximale du rayonnement du corps noir se fait pour la longueur d'onde

$$\lambda_{\max} = \frac{2.9\,10^6\,\mathrm{nm\cdot K}}{T}$$

En reportant dans l'expression de l'encadré 7.5, on voit que ce maximum d'intensité varie en  $T^5$ .

Par exemple, pour une température de 5800 K (la température à la surface du soleil), on trouve  $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ , bien dans le visible. Pour un corps humain, la température de 310 K donne  $\lambda_{\text{max}} = 9400 \text{ nm}$ , dans l'infrarouge.
# Chapitre 8

# Mélanges binaires et phases

Considérons un système thermodynamique où une certaine espèce chimique (de l'eau, pour fixer les idées) peut circuler entre différents sous-systèmes. Par exemple :

- Dans un verre d'eau laissé à l'air libre, les molécules d'eau peuvent quitter le verre et aller (sous forme de gaz) dans l'atmosphère, ou faire le trajet inverse.
- Si on rajoute un glaçon dans le verre d'eau, les molécules d'eau peuvent également passer de la phase liquide à la phase solide, et réciproquement.
- Si on rajoute du sel dans le verre d'eau avec un glaçon, les molécules d'eau peuvent toujours circuler entre les deux phases, mais le point où l'équilibre thermodynamique est atteint est modifié par la présence du sel.
- Les molécules d'eau, étant de petite taille, peuvent passer à travers certaines membranes (en particulier les membranes des cellules).

Dans toutes ces situations, la condition d'équilibre thermodynamique est l'égalité des potentiels chimiques, comme expliqué dans la section 2.5.5.

*Encadré 8.1*: Condition d'équilibre d'une espèce chimique

On considère une espèce chimique pouvant circuler entre deux sous-systèmes A et B.

• À l'équilibre thermodynamique, si l'espèce est présente dans les deux soussystèmes, on a

$$\mu^A = \mu^B,$$

avec  $\mu^X$  est le potentiel chimique de l'espèce en question dans le sous-système X.

• Si l'espèce est présente dans les deux sous-systèmes et que  $\mu^A \neq \mu^B$ , alors le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique; l'espèce chimique aura tendance à circuler du sous-système qui a le plus grand potentiel chimique vers le sous-système qui a le plus petit potentiel chimique.

On rappelle que le potentiel chimique d'un corps pur sous une seule phase peut s'écrire comme une fonction de la température T et de la pression p, et qu'il vérifie la relation de Gibbs-Duhem, voir l'encadré 3.9,

$$d\mu = -s \, dT + v \, dp \qquad \text{(pour un corps pur)},$$

avec s et v l'entropie et le volume molaire du corps pur.

Dans un mélange, chaque espèce a son propre potentiel chimique, et ce potentiel chimique dépend de la température, de la pression, et des proportions de chaque espèce dans le mélange. Nous allons considérer dans ce chapitre plusieurs applications des propriétés données dans l'encadré 8.1. En particulier, nous allons nous intéresser aux mélanges de deux constituants (mélange binaire), d'abord dans une seule phase, puis dans des phases différentes. Des exemples classiques sont l'eau (H<sub>2</sub>O) et le sel (Na Cl) (la *saumure*), l'eau et le sucre, l'eau et l'alcool en particulier dans la phase liquide.

## 8.1 Corps pur sous plusieurs phases

Le potentiel chimique permet de mieux comprendre le diagramme de phases d'un corps pur vu en L2 et rappelé dans la section 1.7. Par exemple,

- le corps pur est solide à la température T et la pression p si on a  $\mu_{\text{solide}}(T,p) < \mu_{\text{liquide}}(T,p)$  et  $\mu_{\text{solide}}(T,p) < \mu_{\text{gaz}}(T,p).$
- Pour avoir coexistence entre la phase solide et la phase liquide à l'équilibre thermodynamique, il faut avoir  $\mu_{\text{solide}}(T,p) = \mu_{\text{liquide}}(T,p) < \mu_{\text{gaz}}(T,p)$ . À une température T donnée il n'y a qu'une pressio



une température T donnée, il n'y a qu'une pression p telle que la coexistence solide/liquide soit possible : c'est celle vérifiant  $\mu_{\text{solide}}(T, p) = \mu_{\text{liquide}}(T, p)$ .

• La coexistence des trois phases n'est possible que si  $\mu_{\text{solide}}(T,p) = \mu_{\text{liquide}}(T,p) = \mu_{\text{gaz}}(T,p)$ . Il y a un seul choix de (T,p) pour lequel ces équations sont vérifiées; c'est le point triple.

On peut retrouver la relation de Clapeyron (1.13) à l'aide des potentiels chimiques. Pour un corps pur donné, posons  $p_{\text{sol,liq}}(T)$  la pression à laquelle il y a équilibre entre les phases solides et liquides à la température T. Par définition, on a

$$\mu_{\text{solide}}(T, p_{\text{sol,liq}}(T)) = \mu_{\text{liquide}}(T, p_{\text{sol,liq}}(T)).$$
(8.1)

On dérive cette relation par rapport à T.

$$\frac{\partial \mu_{\text{solide}}}{\partial p}\Big|_{T} \times \frac{\mathrm{d}p_{\text{sol,liq}}}{\mathrm{d}T} + \frac{\partial \mu_{\text{solide}}}{\partial T}\Big|_{p} = \frac{\partial \mu_{\text{liquide}}}{\partial p}\Big|_{T} \times \frac{\mathrm{d}p_{\text{sol,liq}}}{\mathrm{d}T} + \frac{\partial \mu_{\text{liquide}}}{\partial T}\Big|_{p}.$$
(8.2)

Cette égalité et les suivantes ne sont évidemment valables qu'en un point où  $p = p_{\text{sol,liq}}(T)$ . La relation de Gibbs-Duhem, rappelée dans l'encadré 8.1, donne les dérivées de  $\mu$  et permet d'écrire

$$v_{\text{solide}} \times \frac{\mathrm{d}p_{\text{sol,liq}}}{\mathrm{d}T} - s_{\text{solide}} = v_{\text{liquide}} \times \frac{\mathrm{d}p_{\text{sol,liq}}}{\mathrm{d}T} - s_{\text{liquide}}.$$
 (8.3)

En regroupant,

$$\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{sol,liq}}}{\mathrm{d}T} = \frac{s_{\mathrm{liquide}} - s_{\mathrm{solide}}}{v_{\mathrm{liquide}} - v_{\mathrm{solide}}} = \frac{l_{\mathrm{fusion}}}{T(v_{\mathrm{liquide}} - v_{\mathrm{solide}})},\tag{8.4}$$

où  $l_{\text{fusion}} = T(s_{\text{liquide}} - s_{\text{solide}})$  est l'enthalpie molaire de fusion, voir section 1.7.3. C'est la formule de Clapeyron.

Application numérique à faire en exercice : pour de l'eau près de 0°C en utilisant les masse volumique de la glace  $M_{\text{solide}} = 0.92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  et de l'eau liquide  $M_{\text{liquide}} = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , et en utilisant l'enthalpie massique de changement de fusion de l'eau  $L_{\text{fusion}} = 334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ , on trouve  $\frac{dp_{\text{sol,liq}}}{dT} \approx -1.4 \, 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$ , ce qui veut dire qu'il faut augmenter la pression de 140 bar pour que la température de fusion baisse de 1°C.

## 8.2 Mélanges binaires sous une seule phase

On considère d'abord un mélange homogène de volume V à la température T, constitué de deux espèces 1 et 2 avec des quantités de matières respectives  $n_1$  et  $n_2$ . On introduira les fractions molaires  $x_1$  et  $x_2$  par

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \qquad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$
 (8.5)

Bien évidemment,  $x_1 + x_2 = 1$ .

### 8.2.1 Mélange de deux gaz parfaits, mélange idéal

On considère d'abord le cas où les mélange est sous phase gazeuse, et que l'on peut considérer les gaz comme étant parfaits : on néglige les interactions entre particules de type 1, entre particules de type 2 et entre les particules de type 1 et 2. C'est un *mélange idéal de* gaz parfaits. L'énergie interne de l'ensemble est la somme des énergies internes qu'auraient chacun des gaz s'ils étaient tout seuls dans le volume V à la température T. Il en est de même pour l'entropie, et donc pour l'énergie libre :

$$U(T, V, n_1, n_2) = U_1(T, V, n_1) + U_2(T, V, n_2),$$
  

$$S(T, V, n_1, n_2) = S_1(T, V, n_1) + S_2(T, V, n_2),$$
  

$$F(T, V, n_1, n_2) = F_1(T, V, n_1) + F_2(T, V, n_2).$$
(8.6)

(Remarques : U,  $U_1$  et  $U_2$  ne dépendent pas de V, bien sûr ! U et S et F sont additifs parce que les deux gaz parfaits n'interagissent pas : tout se passe comme si les particules des espèces 1 et 2 étaient dans des volumes différents.)

En dérivant la troisième égalité de (8.6) par rapport à V, on trouve

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_{T,n_1,n_2} = -\frac{\partial F_1}{\partial V}\Big|_{T,n_1} - \frac{\partial F_2}{\partial V}\Big|_{T,n_2}.$$
(8.7)

Nous reconnaissons  $p_1 = -\frac{\partial F_1}{\partial V}\Big|_{T,n_1}$  qui est la pression qu'auraient les  $n_1$  moles de 1 dans un volume V à la température T. Elle est appelée pression partielle du composant 1.

Encadré 8.2: Pressions partielles

Dans un mélange de gaz, on appelle pression partielle du gaz i la pression  $p_i$  qu'aurait le système si le gaz i était tout seul dans le même volume à la même température.

Pour un mélange de deux gaz parfaits, on a les lois de Dalton :

 $p = p_1 + p_2$  (pour un gaz parfait).

En écrivant  $pV = nRT = (n_1 + n_2)RT$  et  $p_iV = n_iRT$ , on obtient aisément

$$p_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2} p = x_i p \qquad \text{(pour un gaz parfait)}, \tag{8.8}$$

où  $x_i$  est la fraction molaire de l'espèce i.

Remarque : ces résultats se généralisent de manière évidente à un mélange d'un nombre quelconque de gaz parfaits.

On dérive maintenant la troisième ligne de (8.6) par rapport à  $n_1$ ; l'identité thermodynamique donne le potentiel chimique de l'espèce 1 dans le mélange

$$\mu_1 = \frac{\partial F}{\partial n_1} \Big|_{V,T,n_2} = \frac{\partial F_1}{\partial n_1} \Big|_{V,T}$$
(8.9)

On reconnait dans le membre de droite le potentiel chimique qu'aurait l'espèce 1 si ses  $n_1$ moles de gaz étaient seules dans le volume V à la température T, la pression étant alors, par définition, égale à la pression partielle  $p_1 = x_1 p$ . On écrit donc

$$\mu_1(T, p, x_1) = \mu_1^0(T, p_1) = \mu_1^0(T, x_1 p), \tag{8.10}$$

avec  $\mu_1^0$  le potentiel chimique d'un gaz parfait constitué de l'espèce 1 seule.

Pour aller plus loin, nous avons besoin d'en savoir plus sur le potentiel chimique  $\mu^0$ d'un gaz parfait constitué d'une seule espèce. La relation de Gibbs-Duhem (3.9) donne  $\frac{\partial \mu^0}{\partial p}\Big|_T = V/n = RT/p$  pour un gaz parfait. En intégrant par rapport à p en gardant T fixé, nous trouvons

$$\mu^{0}(T,p) = RT \ln(p) + f(T), \qquad \text{(pour un gaz parfait)}$$
(8.11)

où la constante d'intégration f(T) est indépendante de p, mais dépend de T et de la nature du gaz. Cette expression permet d'obtenir  $\mu^0(T, x_1p) = \mu^0(T, p) + RT \ln(x_1)$  et, finalement :

Encadré 8.3: Mélange idéal

• Pour un mélange idéal de plusieurs **gaz parfaits**, le potentiel chimique de l'espèce *i* est donné par

$$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^0(T, p) + RT \ln(x_i), \qquad (8.12)$$

où  $\mu_i^0$  est le potentiel chimique de l'espèce *i* seule et  $x_i$  est sa fraction molaire.

• Pour un mélange de plusieurs **corps quelconques**, on dit qu'on a un *mélange idéal* si le potentiel chimique de chaque espèce vérifie une équation de la forme (8.12). C'est la règle de Lewis et Randall.

Remarques :

- Pour un mélange idéal de liquides, par exemple, le  $\mu_i^0(T, p)$  dans (8.12) est bien sûr le potentiel chimique du liquide n° *i*, pas le potentiel chimique d'un gaz parfait.
- Dans un mélange de gaz réels, si les interactions sont négligeables, on pourra bien sûr souvent considérer que le mélange est idéal (limite des gaz parfaits). Plus surprenant, beaucoup de mélanges de liquides dont les molécules ont des tailles et structures similaires sont bien décrits par l'équation du mélange idéal.
- Exercice : à partir de (8.12), montrer que si on mélange (à p et T fixés) un volume  $V_1$  de l'espèce 1 pure et un volume  $V_2$  de l'espèce 2 pure et que le mélange est idéal, alors le volume total est  $V_1 + V_2$ .
- Si on mélange  $1\,\ell$  d'eau et  $1\,\ell$  d'éthanol, le mélange fait  $1,92\,\ell.$  Ce mélange n'est donc pas idéal.

### 8.2.2 Mélange dilué

Dans un mélange binaire sous une seule phase, on suppose maintenant que l'un des deux composés est en minorité; par exemple  $n_2 \ll n_1$ , et donc  $x_1 \simeq 1$  et  $x_2 \ll 1$ . Dans ce cas, 1 est le *solvant* et 2 le *soluté*. Un calcul très général (détaillé à la fin de cette section) permet d'obtenir dans cette limite diluée :

Dans un mélange dilué, le potentiel chimique  $\mu_1$  du solvant dépend de la concentration  $x_2$  du soluté :

$$\mu_1(T, p, x_2) \approx \mu_1^0(T, p) - RTx_2 \quad \text{quand } x_2 \to 0,$$
(8.13)

où la fonction  $\mu_1^0(T, p)$  est le potentiel chimique du solvant seul. Le potentiel chimique du soluté vérifie

$$\mu_2(T, p, x_2) \approx \Psi(T, p) + RT \ln(x_2) \qquad \text{quand } x_2 \to 0, \tag{8.14}$$

où la fonction  $\Psi(T, p)$  n'est pas spécifiée.

Notons que, formellement, on aurait pu obtenir (8.13) en écrivant  $RT \ln(x_1) = RT \ln(1 - x_2) \approx -RTx_2$  dans (8.12). Cependant, le résultat de cette section n'est pas restreint aux phases gazeuses ni aux mélanges idéaux. On l'applique souvent aux phases liquides, par exemple.

#### Application : pression osmotique

Le phénomène de pression osmotique apparaît par exemple en biologie, dans le fonctionnement des cellules. Il correspond à une différence de pression à l'équilibre thermodynamique entre deux « compartiments » contenant des solutés de concentrations différentes.

Imaginons deux compartiments A et B séparés par une paroi laissant passer le solvant 1, mais pas le soluté 2 (par exemple parce que le soluté 2 est fait de particules trop grosses pour passer à travers les trous de la membrane). Par exemple, A pourra être l'intérieur d'une cellule baignant dans un liquide physiologique B.

La paroi n'est pas mobile, il n'y a donc pas d'échange de volume entre les deux compartiments et l'équilibre thermodynamique n'impose pas l'égalité des pressions : a priori,  $p_A \neq p_B$ . La paroi permet les échanges de chaleur et donc l'ensemble est à la même température T. Il y a échange de particules de solvant 1 entre A et B, et donc égalité des potentiels chimiques de l'espèce 1 à l'équilibre :  $\mu_1(T, p_A, x_2^A) = \mu_1(T, p_B, x_2^B)$ , avec  $x_2^A$  et  $x_2^B$  les fractions molaires du soluté 2 dans les deux compartiments. En supposant les deux systèmes dilués, (8.13) donne

$$\mu_1^0(T, p_A) - RT \, x_2^A = \mu_1^0(T, p_B) - RT \, x_2^B.$$
(8.15)

On peut relier les deux potentiels chimiques en utilisant le fait que dans un liquide ordinaire, le volume molaire v dépend peu de la pression (c'est l'incompressibilité). On part de la relation de Gibbs-Duhem (3.9) :  $\frac{\partial \mu_1^0}{\partial p}\Big|_T = v$ . En intégrant cette relation entre  $p_A$  et  $p_B$  en supposant v constant, on obtient

$$\mu_1^0(T, p_B) - \mu_1^0(T, p_A) = (p_B - p_A)v.$$
(8.16)

Dans (8.15), ceci permet d'obtenir :

#### Encadré 8.5: Pression osmotique — loi de van't Hoff

On considère deux compartiments A et B séparés par une paroi perméable pour le solvant (liquide), mais ne laissant pas passer le soluté. Alors, à l'équilibre thermodynamique, on a dans la limite des systèmes dilués,

$$p_B - p_A = \frac{RT}{v} \left( x_2^B - x_2^A \right).$$
 (8.17)

La pression est donc plus importante dans le compartiment le plus concentré. La différence de pression  $p_B - p_A$  est appelée pression *osmotique*.

À titre d'exemple, considérons le compartiment A sans soluté  $x_2^A = 0$  et le compartiment B avec  $x_2^B = 10^{-3}$ . Le solvant est de l'eau à 300 K. Le volume molaire de l'eau est  $v_{\text{eau}} = [\text{masse molaire de l'eau}]/[\text{masse volumique de l'eau}] = 18 10^{-3}/10^3 = 1,8 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol.}$  On trouve alors une pression osmotique de 1,4 bar, ce qui est loin d'être négligeable. Si la membrane de A n'est pas très solide, il y a risque de rupture.

#### Application : Déplacement de la température de transition à pression fixée

A pression p fixée, cherchons la température d'équilibre liquide/vapeur  $T^*$  d'un mélange dilué. On appelle  $T_0$  la température d'équilibre liquide/vapeur du solvant pur à la pression p; c'est-à-dire que  $p = p_{LG}(T_0)$ , voir la section 1.7.1. Le soluté 2 est en phase gazeuse avec une fraction molaire  $x_2^G$  et en phase liquide avec une fraction molaire  $x_2^L$ , et on suppose (mélange dilué) que  $x_2^G \ll 1$  et  $x_2^L \ll 1$ .

Par définition de  $T^*$ , les potentiels chimiques pour le solvant 1 dans les phases liquide et gazeuse sont égaux à cette température :

$$\mu_1^L(T^*, p, x_2^L) = \mu_1^G(T^*, p, x_2^G).$$

Utilisons maintenant (8.13):

$$\mu_1^{L,0}(T^*,p) - RT^*x_2^L = \mu_1^{G,0}(T^*,p) - RT^*x_2^G,$$

et développons les potentiels chimiques du solvant pur autour de la température  $T_0$ , dans un calcul similaire à celui de la pression osmotique. En utilisant, pour chaque phase, la relation de Gibbs-Duhem (3.9), nous obtenons pour  $\alpha \in \{L, G\}$ :

$$\mu_1^{\alpha,0}(T^*,p) \approx \mu_1^{\alpha,0}(T_0,p) + \left. \frac{\partial \mu_1^{\alpha,0}}{\partial T} \right|_p (T^*-T_0) = \mu_1^{\alpha,0}(T_0,p) - s_1^{\alpha}(T_0,p)(T^*-T_0)$$

où  $s_1^{\alpha}(T_0, p)$  est l'entropie molaire du solvant pur dans la phase  $\alpha$ . Puis, en utilisant que  $\mu_1^{L,0}(T_0, p) = \mu_1^{G,0}(T_0, p)$  (parce qu'on a supposé que  $T_0$  était la température d'équilibre liquide/gaz du solvant pur à la pression p) et que  $s_1^G(T_0, p) - s_1^L(T_0, p) = l_{\text{vap}}/T_0$ , avec  $l_{\text{vap}}$  l'enthalpie molaire (la chaleur latente molaire) de vaporisation, voir la section 1.7.3, on trouve

$$T^* - T_0 = \frac{RT_0^2 \left(x_2^L - x_2^G\right)}{l_{\text{vap}}}.$$
(8.18)

Si  $x_2^G \ll x_2^L$ , nous trouvons que la température d'équilibre liquide/vapeur à pression donnée augmente. En particulier, la température d'ébullition (voir section 8.5.2 plus bas) augmente elle aussi. C'est la *loi de Raoult de l'ébullioscopie*.

Nous pouvons reprendre le même type de raisonnement pour la *fusion* du solvant (transition de phase entre un solide et un liquide). Si on suppose que  $x_2^S \ll x_2^L$ , la température de fusion *diminue* selon la *loi de Raoult de la crysoscopie* :

$$T^* - T_0 = -\frac{RT_0^2 x_2^L}{l_{\text{fusion}}}.$$
(8.19)

Prenons l'exemple de l'eau à pression atmosphérique. Si on ajoute 16 g de sel (NaCl) dans  $1 \ell$  d'eau, on trouve que la fraction molaire de soluté dans le liquide est  $x_2^L = 10^{-2}$  (un pour cent de soluté). Pour l'abaissement de la température de congélation, nous trouvons 1°C. Pour l'augmentation de la température de vaporisation, nous trouvons 0,3°C.

#### Complément : dérivation de (8.13) et (8.14)

Dans ce complément optionnel, on décrit un modèle permettant de comprendre la limite du mélange diluée de l'encadré 8.4.

On suppose que l'on a  $n_1$  moles de solvant et  $n_2$  moles de soluté dans un volume V à la température T. Si on négligeait entièrement les interactions entre les espèces 1 et 2, l'énergie libre serait donnée, comme dans (8.6) par

$$F(T, V, n_1, n_2) = F_1(T, V, n_1) + F_2(T, V, n_2)$$
 (sans interaction),

avec  $F_1$  et  $F_2$  les énergies libres des deux composés seuls. Ici, on suppose que  $n_2$  est suffisamment petit pour que l'espèce 2 seule puisse être considérée comme un gaz parfait : le  $F_2$  dans l'équation ci-dessus est donc celui du gaz parfait. Il faut maintenant prendre en compte les interactions entre les particules de l'espèce 1 et les particules de l'espèce 2. Les particules de l'espèce 2 sont isolées, chacune d'entre elles interagit avec les particules de l'espèce 1 qui l'entourent, loin de toutes les autres particules de l'espèce 2. Cela signifie que le terme d'interaction doit être proportionnel au nombre de particules de l'espèce 2, et donc proportionnel à  $n_2$ . On écrit donc, en utilisant la propriété d'extensivité pour simplifier la dépendance en  $n_1$  et en V,

$$F(T, V, n_1, n_2) = F_1(T, V, n_1) + F_{\text{gaz parfait}}(T, V, n_2) + n_2 f_{\text{int}}\left(\frac{n_1}{V}, T\right) \qquad (\text{avec interaction}), \ (8.20)$$

où  $f_{\text{int}}$  est une fonction non spécifiée et où on a remplacé  $F_2$  par l'énergie libre du gaz parfait. Dérivons cette équation par rapport à  $n_1$ :

$$\mu_1(T, V, n_1, n_2) = \mu_1^0(T, V, n_1) + \frac{n_2}{V} f'_{\text{int}} \left(\frac{n_1}{V}, T\right).$$
(8.21)

Le membre de gauche est le potentiel chimique que l'on cherche à calculer.  $\mu_1^0$  est le potentiel chimique de l'espèce 1 seule dans le volume V. On a utilisé la notation un peu abusive  $f'_{int}$  pour désigner la dérivée de  $f_{int}$  par rapport à sa première variable.

On cherche à obtenir le potentiel chimique en fonction de la pression. On a

$$\mu_1(T, p, x_2) = \mu_1(T, V, n_1, n_2),$$

où p est la pression du mélange correspondant aux paramètres  $T, V, n_1, n_2$  et où  $x_2 = n_2/(n_1+n_2) \approx n_2/n_1$  est la fraction molaire du soluté. De même, on écrit

$$\mu_1^0(T, p_1) = \mu_1^0(T, V, n_1),$$

où  $p_1$  est la pression du *solvant seul* correspondant aux paramètres  $T, V, n_1$ . Attention,  $p_1$  est proche, mais pas tout à fait égale à p. En utilisant une relation de Gibbs-Duhem, on a comme dans (8.16)

$$\mu_1^0(T, p_1) \approx \mu_1^0(T, p) + (p_1 - p) \frac{V}{n_1},$$

où le volume molaire du solvant  $V/n_1$  était noté v dans (8.16). En mettant les trois dernières équations dans (8.21), on trouve

$$\mu_1(T, p, x_2) \approx \mu_1^0(T, p) + (p_1 - p)\frac{V}{n_1} + \frac{n_2}{V}f_{\text{int}}'\left(\frac{n_1}{V}, T\right).$$
(8.22)

On cherche maintenant à estimer  $p_1$ . Pour cela, il suffit d'utiliser  $p = -\partial F/\partial V$ ; en dérivant (8.20) par rapport à V et en multipliant par -1, on obtient

$$p = p_1 + p_2 + \frac{n_1 n_2}{V^2} f'_{\text{int}} \left(\frac{n_1}{V}, T\right),$$

où p et  $p_1$  ont déjà été définis et où  $p_2$  est la pression qu'aurait le soluté seul dans le volume V. Cette relation entre les pressions permet de simplifier (8.22); on obtient

$$\mu_1(T, p, x_2) \approx \mu_1^0(T, p) - p_2 \frac{V}{n_1}.$$

Mais  $p_2$  est la pression du soluté seul, c'est-à-dire la pression d'un gaz parfait :  $p_2V = n_2RT$ . En écrivant  $n_2/n_1 \approx x_2$ , on retrouve (8.13).

Passons maintenant au calcul de  $\mu_2$ . On dérive (8.20) par rapport à  $n_2$  et on trouve

$$\mu_2(T, p, x_2) = \mu_{\text{gaz parfait}}(T, p_2) + f_{\text{int}}\left(\frac{n_1}{V}, T\right) = RT \ln(p_2) + f(T) + f_{\text{int}}\left(\frac{n_1}{V}, T\right), \quad (8.23)$$

où l'on a utilisé (8.11) pour exprimer le potentiel chimique du gaz parfait. Le volume du mélange est une fonction de  $p, T, n_1$  et  $n_2$ . En fait, comme  $n_2 \ll n_1$ , on a au premier ordre  $V = V(p, T, n_1, n_2) \approx V(p, T, n_1, 0) = n_1 v(p, T)$  par extensivité. On a alors  $p_2 = n_2 RT/V \approx$  $n_2 RT/[n_1 v(p, T)] \approx x_2 RT/v(p, T)$ . En reportant ces expressions de  $p_2$  et de V dans (8.23), on retrouve bien le résultat attendu (8.14) avec  $\Psi(T, p) = f(T) + f_{int}(\frac{1}{v(p,T)}, T) + RT \ln[RT/v(p,T)]$ .

## 8.3 La règle des phases

Considérons un corps pur sous  $\phi$  phases; par exemple un verre d'eau avec un glaçon  $(\phi = 2)$ . Pour décrire le système entièrement, il faut donner la quantité de matière dans chacune des phases (cela fait  $\phi$  variables extensives) et donner les valeurs des deux variables intensives T et p.

On ne s'intéresse qu'aux deux variables intensives T et p. (Les propriétés de l'équilibre entre l'eau et la glace ne dépendent pas des quantités d'eau ou de glace...) On a vu que :

- Si  $\phi = 1$  (le corps pur est sous une seule phase, par exemple que de l'eau liquide), alors les deux variables intensives T et p sont libres et peuvent être choisies indépendamment l'une de l'autre dans un grand domaine de variation. On dit que **la variance** v, définie comme le nombre de variables intensives indépendantes, vaut v = 2.
- Si  $\phi = 2$  (le corps pur est en équilibre sous deux phases, c'est le verre d'eau avec un glaçon), alors il n'y a que v = 1 variable intensive libre, par exemple p. Pour chaque p fixé, il n'existe (au plus!) qu'une seule température pour laquelle l'équilibre entre les deux phases est possible, voir la section 1.7.1. (Dans le cas du verre d'eau avec un glaçon, si p = 1 atm, alors T = 0°C.)

• Si  $\phi = 3$ , alors v = 0: il n'y a aucune variable intensive libre. La pression et la température sont fixées; c'est le point triple.

On voit donc que pour un corps pur, on a  $v = 3 - \phi$ . Nous allons maintenant généraliser cette relation au cas d'un mélange.

On considère un mélange avec c constituants indicés par la lettre  $i \in \{1, \ldots, c\}$ . (Dans la suite, on regardera des mélanges binaires et c vaudra deux.) On indice les phases par  $\alpha$  ou  $\beta \in \{1, \ldots, \phi\}$ , et on note :

$$n_{i}^{\alpha} = (\text{nombre de moles du constituant } i \text{ dans la phase } \alpha),$$

$$n^{\alpha} = \sum_{i} n_{i}^{\alpha} = (\text{nombre total de moles dans la phase } \alpha),$$

$$x_{i}^{\alpha} = \frac{n_{i}^{\alpha}}{n^{\alpha}} = (\text{la fraction molaire du composant } i \text{ dans la phase } \alpha).$$
(8.24)

La fraction molaire  $x_i^{\alpha}$  vérifie bien sûr

$$0 \le x_i^{\alpha} \le 1, \qquad \sum_i x_i^{\alpha} = 1.$$
 (8.25)

Pour décrire le système, il faut bien sûr donner les quantités totales de matière  $n^{\alpha}$  avec  $1 \leq \alpha \leq \phi$  dans chacune des phases. Cependant, l'équilibre thermodynamique ne va pas dépendre des valeurs de ces  $\phi$  paramètres extensifs. Les paramètres intensifs (qui nous intéressent plus) sont p, T, et tous les  $x_i^{\alpha}$ . En prenant en compte la condition (8.25), pour chaque phase  $\alpha$ , il y a c-1 valeurs indépendantes de  $x_i^{\alpha}$ . Le nombre de paramètres intensifs est donc égal à  $2 + \phi (c-1)$ .

Pour être à l'équilibre thermodynamique, on doit de plus avoir, pour chaque constituant *i*, égalité des potentiels chimiques dans les différentes phases :  $\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$ . Cela fait  $\phi - 1$  égalités pour chacun des *c* constituants, soit  $c(\phi - 1)$  équations au total. On en déduit que la variance v du système, c'est-à-dire le nombre de variables intensives indépendantes, vaut  $v = 2 + \phi(c-1) - c(\phi - 1)$ , d'où

Encadré 8.6: Règle des phases, ou règle de Gibbs

La variance v d'un système thermodynamique de c constituants sous  $\phi$  phases est le nombre de paramètres intensifs indépendants. Elle est donnée par

$$v = 2 + c - \phi.$$
 (8.26)

Exemples :

- Cas du corps pur : c = 1. On trouve  $v = 3 \phi$  comme expliqué plus haut.
- Cas du mélange binaire : c = 2. On trouve  $v = 4 \phi$ .
  - Si  $\phi = 1$ , alors v = 3. On peut choisir indépendamment les valeurs de p, T et  $x_1$  (ou  $x_2 = 1 x_1$ ). À T fixé, l'état du système peut être représenté dans un diagramme p en fonction de  $x_1$ .
  - Si  $\phi = 2$ , alors v = 2. Les deux variables intensives libres sont par exemple la température T et  $x_1^{\alpha}$  (fraction molaire du composé 1 dans la phase  $\alpha$ ); la pression p et  $x_1^{\beta}$  (fraction molaire dans l'autre phase  $\beta \neq \alpha$ ) sont fixées. Un autre choix possible est d'imposer les valeurs de T et de p; dans ce cas là, les fractions molaires dans les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  sont fixées :  $x_1^{\alpha}(p,T)$  et  $x_1^{\beta}(p,T)$ . Nous reviendrons en détail sur ce cas.

- Si  $\phi = 3$ , alors v = 1. Pour chaque T donné, il n'y a qu'une valeur possible de la pression est des trois fractions  $x_1^{\alpha}$ ,  $x_1^{\beta}$  et  $x_1^{\gamma}$  de l'espèce 1 dans les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Dans le plan (p, T), on a une ligne de point triple.
- Si  $\phi = 4$ , alors v = 0. Il n'y a qu'une seule valeur possible de p, T et des  $\{x_1^{\alpha}\}$ .

## 8.4 Diagramme de phases d'un mélange binaire

Dans cette section, on considère un mélange binaire c = 2 subissant une transition : le nombre de phases passe de  $\phi = 1$  à  $\phi = 2$ . Pour fixer les idées, on peut considérer un mélange eau+éthanol que l'on va faire bouillir.

Lorsqu'il y a une seule phase, la règle des phases (voir encadré 8.6) nous apprend qu'il y a trois paramètres intensifs indépendants p, T et  $x_2$ , la fraction molaire de l'espèce 2 dans la phase que l'on considère. Cela signifie que, à p et T fixés,  $x_2$  n'est pas fixé. Cela signifie que pour toute pression et température où un mélange eau+éthanol est liquide, on peut choisir librement la proportion d'éthanol.

Lorsqu'il y a deux phases (par exemple liquide et vapeur), la règle des phases nous apprend qu'il n'y a que deux paramètres intensifs indépendants : si on fixe p et T, les fractions molaires l'espèce 2 dans les deux phases sont fixées à des valeurs dépendant de p et  $T: x_2^L = x_2^L(p,T)$  et  $x_2^G = x_2^G(p,T)$ . Cela signifie que si on est à un équilibre liquide-vapeur d'un mélange eau+éthanol à une pression et à une température donnée, alors on n'a pas le choix de la proportion d'éthanol dans chacune des phases. Ces proportions sont déterminés par l'équilibre thermodynamique.

On fixe la pression p une bonne fois pour toute (typiquement, p = 1 atm) et on s'intéresse au comportement du système en fonction de la température. On trace les deux fonctions  $x_2^L = x_2^L(T, p)$  et  $x_2^G = x_2^G(T, p)$  mais en mettant  $x_2$  en abscisse et T en ordonnée; voir un exemple typique sur la figure 8.1.



FIGURE 8.1 – Un diagramme de phase isobare d'un mélange binaire typique. Pour la pression considérée,  $T_1$  est la température de coexistence liquide/gaz de l'espèce 1 seule et  $T_2$  est la température de coexistence liquide/gaz de l'espèce 2 seule.

La région de basse température (en-desspus de la ligne  $x_2^L$ ) correspond au cas où le système est entièrement liquide :  $\phi = 1$ , et donc v = 3. Même après avoir choisi et fixé la pression, on peut encore choisir la température T et la fraction molaire  $x_2$  librement. De même, dans la région de haute température (au-dessus de la ligne  $x_2^G$ ), le système est entièrement sous phase gazeuse et v = 3: les variables T et  $x_2$  (en plus de p) sont libres.

La coexistence entre deux phases ne peux avoir lieu que si  $T_1 \leq T \leq T_2$ . À l'une de ces température, le système peut être (d'après la figure) :

- Entièrement gazeux avec une concentration  $x_2 \leq x_2^G(T, p)$ .
- Entièrement liquide avec une concentration  $x_2 \ge x_2^L(T, p)$ .
- À l'équilibre sous les deux phases. Dans ce dernier cas, la partie liquide a la concentration  $x_2^L(T, p)$ , et la partie gazeuse la concentration  $x_2^G(T, p)$ .

Pour mieux comprendre ce qu'il se passe, imaginons que l'on parte d'un liquide avec une fraction molaire  $x_2$  de l'espèce 2 (point A sur la figure 8.2) et que nous chauffions (à pression constante).



FIGURE 8.2 – Chauffage d'un mélange binaire liquide.

La température augmente, mais  $x_2$  reste constant : sur la figure, l'état est décrit par un point qui monte verticalement jusqu'à ce qu'il touche la ligne de changement d'état où la première bulle de gaz apparaît (point B).  $x_2^G$ , la fraction molaire de l'espèce 2 dans la bulle de gaz, s'obtient en traçant la droite d'ordonnée la température au point B qui intersecte la courbe  $x_2^G(T)$  au point  $B_G$ . Puis, en augmentant la température, les valeurs des fractions molaires de l'espèce 2 dans le gaz et le liquide s'obtiennent de la même manière. Au point M, ce sont l'abscisse du point  $M_G$ , valant  $x_2^G$ , et celle du point  $M_L$ , valant  $x_2^L$ . Au point Creste la dernière goutte de liquide, dont la fraction molaire de l'espèce 2 est  $x_2^L$ , l'abscisse du point  $C_L$ . À plus haute température, le système est totalement en phase gazeuse (point D). Remarque : contrairement à ce qui se passe pour un corps pur, la température du mélange binaire évolue pendant le changement de phase.

Pour un système de n moles dans la région de coexistence liquide/gaz, par exemple au point M de la figure 8.2, on peut facilement calculer le nombre  $n_L$  de moles dans la phase liquide. Il suffit d'écrire que le nombre total de moles de l'espèce 2 est d'une part donnée par  $x_2n$  et d'autre part donné par  $x_2^Ln_L + x_2^G(n - n_L)$ , où  $n - n_L$  est bien sûr le nombre  $n_G$  de moles dans la phase gazeuse. On obtient la règle des moments :

#### Encadré 8.7: Règle des moments

On considère un mélange binaire avec une fraction molaire globale  $x_2$  de l'espèce 2 à l'équilibre sous deux phases (liquide et gaz). Alors la fraction molaire  $n_L/n$  de particules dans la phase liquide est donnée par

$$\frac{n^L}{n} = \frac{x_2 - x_2^G}{x_2^L - x_2^G} = \frac{\text{distance entre } M \text{ et } M_G}{\text{distance entre } M_L \text{ et } M_G},$$
(8.27)

où les points  $M_L$ , M et  $M_G$  indiqués sur la figure 8.2 ont pour abscisses  $x_2^L$ ,  $x_2$  et  $x_2^G$ .

#### Application : la distillation

La figure 8.3 présente le diagramme de phase isobare à pression atmosphérique du mélange eau-éthanol. Supposons que nous ayons initialement du liquide avec une fraction molaire d'éthanol  $x_{\acute{e}thanol} = 0,2$  (point  $A_1$  de la figure). On chauffe le mélange jusqu'au point  $L_1$ ; il entre en ébullition, et la vapeur ainsi formée a une fraction molaire d'éthanol  $x_{\acute{e}thanol}^G$  donnée par l'abscisse du point  $G_1$  qui est supérieure à la valeur initiale. Cette vapeur est évacuée, passe par un condenseur (qui la refroidit) où elle est transformée en liquide, mais avec la même fraction molaire  $x_{\acute{e}thanol}^G$  plus riche en éthanol que le liquide initial ! Ce nouveau mélange enrichi (point  $A_2$ ) est de nouveau chauffé afin d'augmenter la proportion de l'éthanol, etc. Ce procédé permet d'avoir de l'alcool concentré (ou de l'eau de vie). Le mélange eau-éthanol présente néanmoins une particularité : le point *azéotrope*, voir la figure 8.3. En ce point, le mélange eau/éthanol bout à température fixe et à composition constante. Cela limite en pratique la distillation.



FIGURE 8.3 – Principe de la distillation.

## 8.5 Taux d'humidité, évaporation, ébullition

## 8.5.1 L'évaporation

L'évaporation est le processus par lequel un liquide se vaporise progressivement par sa surface libre. Si l'évaporation se produit en milieu atmosphérique, au moins la phase gazeuse est un mélange de corps purs. En conséquence, comme on va le voir, l'évaporation peut s'observer à une température nettement inférieure à celle du changement d'état du même corps pur à la même pression : sous pression atmosphérique, l'eau peut en effet s'évaporer à  $20^{\circ}$ C.

Étudions l'évaporation d'un corps donné (par exemple l'eau, ou l'alcool) en présence d'atmosphère, à la pression (totale)  $p_{\text{atm}}$ . La condition d'équilibre entre les phases liquide et gazeuse du corps étudié s'écrit toujours  $\mu_{\text{G}} = \mu_{\text{L}}$ , mais l'expression des potentiels chimiques dans les mélanges est complexe. Pour simplifier le problème, nous allons faire quelques hypothèses.

• La phase gazeuse est un mélange de gaz parfait, de sorte que d'après (8.10), le potentiel chimique du corps s'écrit

$$\mu_{\rm G}(T, p_{\rm atm}, x) = \mu_{\rm G}^0(T, p_{\rm vapeur}) = \mu_{\rm G}^0(T, x p_{\rm atm}), \tag{8.28}$$

où  $\mu_{\rm G}^0$  est l'expression du potentiel chimique pour le corps pur gazeux et  $p_{\rm vapeur} = x p_{\rm atm}$  sa pression partielle dans le mélange, x étant sa fraction molaire.

• On néglige la dissolution des gaz de l'atmosphère dans le liquide, qui est donc considéré comme pur. Puis, se plaçant loin du point critique, on néglige le volume molaire du liquide devant celui du gaz. Cette hypothèse signifie qu'on néglige la dépendance en pression dans le potentiel chimique du liquide, et il vient :

$$\mu_{\rm L}(T,p) = \mu_{\rm L}^0(T,p) = \mu_{\rm L}^0(T). \tag{8.29}$$

où  $\mu_{\rm L}^0$  est l'expression du potentiel chimique pour le corps pur liquide. La condition d'équilibre  $\mu_{\rm G} = \mu_{\rm L}$  devient dans ces conditions

$$\mu_{\rm G}^0(T, p_{\rm vapeur}) = \mu_{\rm L}^0(T). \tag{8.30}$$

On rappelle qu'un corps pur à la température T ne peut être à l'équilibre sous ses phases liquide et vapeur que pour une seule pression, la pression de vapeur saturante  $p_s(T)$ , qui vérifie l'équation

$$\mu_{\rm G}^0(T, p_{\rm s}(T)) = \mu_{\rm L}^0(T, p_{\rm s}(T)), \tag{8.31}$$

à comparer avec (8.1). En combinant ces dernières équations, on obtient  $\mu_{\rm G}^0(T, p_{\rm s}(T)) = \mu_{\rm G}^0(T, p_{\rm vapeur})$  et donc

$$p_{\text{vapeur}} = p_{\text{s}}(T) \implies x = \frac{p_{\text{s}}(T)}{p_{\text{atm}}} = x_{\text{s}}(T, p_{\text{atm}}).$$
 (8.32)

Par exemple,  $p_s(20^{\circ}C) = 0,023$  bar pour l'eau. À l'équilibre, sous pression atmosphérique p = 1 bar et à cette température de 20°C, l'eau s'évapore donc avec une fraction molaire de 2,3% de vapeur. À  $T = 0^{\circ}C$ ,  $p_s(0^{\circ}C) = 0,006$  bar et la fraction molaire tombe à 0,6%. Ces valeurs montrent que, si de l'air chargé en humidité à l'équilibre se refroidit, la vapeur en excès se liquéfie sous forme de fines gouttelettes, formant le brouillard ou la buée.

Lorsque l'évaporation a lieu en milieu ouvert, la vapeur produite par le liquide est diluée ou évacuée, de sorte que l'équilibre n'est jamais atteint, et l'évaporation se poursuit jusqu'à l'assèchement du liquide. En dehors de l'équilibre, on définit le *degré hygrométrique*  $\phi$  de la phase gazeuse (supposée homogène), ou taux d'humidité relative, comme étant le rapport du taux observé  $x = p_{\text{vapeur}}/p_{\text{atm}}$  sur le taux à l'équilibre  $x_{\text{s}}(T, p_{\text{atm}}) = p_{\text{s}}(T)/p_{\text{atm}}$ :

$$\phi = \frac{x}{x_{\rm s}} = \frac{p_{\rm vapeur}}{p_{\rm s}(T)} \leqslant 1. \tag{8.33}$$

L'évaporation d'un élément de masse dm du liquide, à température et pression données, se fait avec un apport de chaleur  $\delta Q = dH = dm L_v$  au liquide; cette chaleur est forcément communiquée par le reste du système. L'évaporation d'un liquide provoque donc le refroidissement de son environnement. Ce mécanisme est utilisé par le corps humain pour réguler sa température en cas de forte chaleur, avec l'évaporation de la transpiration. Cette évaporation est d'autant plus efficace que l'atmosphère n'est pas saturée en eau, c'est-à-dire que l'hygrométrie est faible, d'où l'impression de plus forte chaleur en milieu humide.

### 8.5.2 L'ébullition



Schéma de l'ébullition dans un liquide.

L'ébullition est une manifestation de la vaporisation avec apparition tumultueuse de bulles au sein du liquide. C'est un phénomène quotidien, mais fort complexe en raison des multiples effets qui interviennent. En premier, il faut signaler qu'un liquide en ébullition n'est pas à l'équilibre thermodynamique : son état varie rapidement avec le temps et, de plus, il est le siège d'un gradient de température et de mouvements de convection.

Ensuite l'ébullition du liquide se fait généralement à l'air, donc les phases ne sont pas constituées d'un seul corps pur : il y a des gaz dissous dans le liquide, et la vapeur dégagée par la vaporisation se mélange à l'air. Pour simplifier, on peut négliger l'évaporation, de sorte que la vaporisation se

produit essentiellement au niveau des bulles. Au début de l'ébullition, ces bulles contiennent un mélange de la vapeur avec des gaz libérés par le liquide. Rapidement cependant, ces gaz dissous libérés sont minoritaires et on peut considérer que les bulles ne contiennent que de la vapeur pure. Le problème se ramène donc à celui d'un corps pur.

En première approximation, le raisonnement est le suivant : l'atmosphère, le liquide et les bulles dans le liquide sont (environ) toutes trois à la même pression. Au niveau de la bulle, la condition d'équilibre du potentiel chimique concernant le corps qui se vaporise reste exacte, et la pression du système doit être égale à la pression de vapeur saturante  $p_s(T)$  du corps. La température d'ébullition s'obtient donc par

$$p_s(T) = p_{\text{atm}}$$

avec  $p_{\rm atm}$  la pression de l'atmosphère au dessus du système.

En réalité, la situation est plus complexe : si, malgré la convection, on admet la loi hydrostatique; alors la pression dans le liquide à la profondeur z doit s'écrire

$$p_{\rm L}(z) = p_{\rm atm} + \rho g z,$$

 $\rho$  étant la masse volumique du liquide et g l'accélération de la pesanteur. De plus, la surface S de l'interface liquide/gaz intervient de manière non négligeable dans les paramètres du système, ce qui ajoute un terme  $\sigma dS$  dans l'identité thermodynamique, où  $\sigma$  est la *tension superficielle*. Admettant que les bulles sont sphériques, on montre qu'il en résulte que la pression  $p_{\text{bulle}}$  à l'intérieur de la bulle est plus grande que la pression  $p_{\text{L}}(z)$  du liquide; plus précisemment

$$p_{\text{bulle}} - p_{\text{L}}(z) = \frac{2\sigma}{r} \tag{8.34}$$

(loi de Laplace), où r est la rayon de la bulle. La condition d'existence des bulles  $p_{\text{bulle}} = p_{\text{s}}(T)$  devient alors

$$p_{\rm s}(T) = p_{\rm atm} + \rho g z + \frac{2\sigma}{r}.$$

Dans cette formule, il faudrait aussi prendre en compte le gradient de température (par exemple T = T(z)), la dispersion et la variation du rayons des bulles quand elles montent, et même le fait que la quantité de vapeur dans les bulles augmente. L'exploitation quantitative de ce résultat est donc fort complexe. Néanmoins, on en déduit qualitativement que l'ébullition peut s'observer sur une plage de température T dans le liquide et de pression  $p_{\rm atm}$  au dessus du liquide, autour de la loi  $p_{\rm s}(T)$ , la pression  $p_{\rm atm}$  étant toujours plus faible que la valeur de  $p_{\rm s}(T)$  à la même température.

# Appendice A

# Compléments mathématiques

## A.1 Dérivation des fonctions de plusieurs variables

Cette section est basée sur des notes écrites par Romain Bernard.

## A.1.1 Dérivées partielles et différentielle

On considère une fonction de deux variables f(x, y).

• La dérivée partielle de f par rapport à x se définit comme la dérivée normale, en supposant que y est constant :

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{y} = \lim_{\epsilon \to 0} \frac{f(x+\epsilon, y) - f(x, y)}{\epsilon}.$$
(A.1)

On note souvent la (ou les) variables maintenue(s) constante(s) en indice, pour se souvenir de quelle fonction on dérive. Cette notation est importante en thermodynamique, où l'on définit souvent plusieurs fonctions avec le même nom, par exemple U(T, V, n) ou U(S, V, n). La notation  $\frac{\partial U}{\partial V}|_{T,n}$  correspond à une dérivée de la première fonction et vaut 0 pour un gaz parfait. La notation  $\frac{\partial U}{\partial V}|_{S,n}$  correspond à une dérivée de la deuxième fonction et vaut -p pour un gaz parfait. Cependant, si on est certain qu'il n'y a pas d'ambiguïté, on peut écrire  $\frac{\partial f}{\partial x}$  plutôt que  $\frac{\partial f}{\partial x}|_{y}$ .

• La différentielle de f s'écrit

$$\mathrm{d}f = \frac{\partial f}{\partial x}\Big|_{y} \mathrm{d}x + \frac{\partial f}{\partial y}\Big|_{x} \mathrm{d}y \tag{A.2}$$

La différentielle peut se comprendre comme une manière compacte de noter toutes les dérivées partielles. Elle correspond également à un accroissement de f : si x augmente de dx et y de dy, alors f augmente de df.

#### A.1.2 Dérivation des fonctions composées

On considère une fonction f(u, v) et on suppose que u et v dépendent de x et y, c'està-dire que u = u(x, y) et v = v(x, y). On est naturellement amené à définir une fonction f(x, y) par

$$f(x,y) = f(u(x,y), v(x,y)).$$
 (A.3)

(Dans le membre de droite, il s'agit de la fonction f(u, v). Le fait de noter avec le même symbole f deux fonctions différentes est une spécificité des physiciens; un mathématicien ne ferait jamais ça.)

Écrivons les différentielles des quatre fonctions.

$$du = \frac{\partial u}{\partial x}\Big|_{y} dx + \frac{\partial u}{\partial y}\Big|_{x} dy, \qquad \qquad dv = \frac{\partial v}{\partial x}\Big|_{y} dx + \frac{\partial v}{\partial y}\Big|_{x} dy \qquad (A.4)$$

$$df = \frac{\partial f}{\partial u}\Big|_{v} du + \frac{\partial f}{\partial v}\Big|_{u} dv, \qquad \qquad df = \frac{\partial f}{\partial x}\Big|_{y} dx + \frac{\partial f}{\partial y}\Big|_{x} dy.$$
(A.5)

Dans la première expression de  $df_i$ , on remplace du et  $dv_{par}$  leurs expressions et on regroupe les termes en dx et dy:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial u}\Big|_{v}\frac{\partial u}{\partial x}\Big|_{y} + \frac{\partial f}{\partial v}\Big|_{u}\frac{\partial v}{\partial x}\Big|_{y}\right) dx + \left(\frac{\partial f}{\partial u}\Big|_{v}\frac{\partial u}{\partial y}\Big|_{x} + \frac{\partial f}{\partial v}\Big|_{u}\frac{\partial v}{\partial y}\Big|_{x}\right) dy$$
(A.6)

En comparant à la deuxième expression de df, on en déduit que

$$\frac{\partial f}{\partial x}\Big|_{y} = \frac{\partial f}{\partial u}\Big|_{v}\frac{\partial u}{\partial x}\Big|_{y} + \frac{\partial f}{\partial v}\Big|_{u}\frac{\partial v}{\partial x}\Big|_{y}$$
(A.7)

et une expression similaire pour  $\frac{\partial f}{\partial y}\Big|_x$ . C'est la généralisation à plusieurs variables de la dérivée des fonctions composées.

Dans le cas particulier important où l'on écrit

$$f(x,y) = f(u(x,y),x)$$
(A.8)

(ce qui correspond à prendre v(x, y) = x), on obtient

$$\frac{\partial f}{\partial x}\Big|_{y} = \frac{\partial f}{\partial u}\Big|_{x}\frac{\partial u}{\partial x}\Big|_{y} + \frac{\partial f}{\partial x}\Big|_{u} \quad \text{et} \quad \frac{\partial f}{\partial y}\Big|_{x} = \frac{\partial f}{\partial u}\Big|_{x}\frac{\partial u}{\partial y}\Big|_{x} \quad (A.9)$$

Par exemple, si

$$H(T, p, n) = H(S(T, p, n), p, n)$$
(A.10)

alors

$$\frac{\partial H}{\partial p}\Big|_{T,n} = \frac{\partial H}{\partial S}\Big|_{p,n} \frac{\partial S}{\partial p}\Big|_{T,n} + \frac{\partial H}{\partial p}\Big|_{S,n}.$$
(A.11)

### A.1.3 Relations entre les dérivées de grandeurs liées

On considère trois grandeurs x, y et z reliées entre elles. On suppose donc que l'on peut écrire chacune de ces grandeurs comme fonction des deux autres : x = x(y, z), y = y(x, z) et z = z(x, y).

Isolons dx dans la différentielle de y(x, z):

$$dy = \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_{z} dx + \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_{x} dz, \quad \text{et donc} \quad dx = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \Big|_{z}\right)^{-1} \left[dy - \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_{x} dz\right]. \quad (A.12)$$

En développant et en comparant avec la différentielle de x(y, z),

$$dx = \frac{\partial x}{\partial y} \bigg|_{z} dy + \frac{\partial x}{\partial z} \bigg|_{y} dz, \qquad (A.13)$$

on obtient

$$\frac{\partial x}{\partial y}\Big|_{z} = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\Big|_{z}\right)^{-1}, \qquad \qquad \frac{\partial x}{\partial z}\Big|_{y} = -\frac{\partial x}{\partial y}\Big|_{z}\frac{\partial y}{\partial z}\Big|_{x}.$$
(A.14)

En multipliant la deuxième expression par  $-\frac{\partial z}{\partial x}\big|_{y},$  on trouve

Encadré A.1: Relations entre les dérivées  

$$\frac{\partial x}{\partial y}\Big|_{z} = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\Big|_{z}\right)^{-1}, \qquad \frac{\partial x}{\partial y}\Big|_{z}\frac{\partial y}{\partial z}\Big|_{x}\frac{\partial z}{\partial x}\Big|_{y} = -1.$$
(A.15)

Attention au signe dans la relation à trois termes!

Par exemple, pour un fluide quelconque

$$\frac{\partial p}{\partial T}\Big|_{V,n} \times \frac{\partial T}{\partial V}\Big|_{p,n} \times \frac{\partial V}{\partial p}\Big|_{T,n} = -1.$$
(A.16)

On le vérifie directement pour le gaz parfait en utilisant respectivement  $p = \frac{nRT}{V}$ ,  $T = \frac{pV}{nR}$ ,  $V = \frac{nRT}{p}$ :

$$\frac{\partial p}{\partial T}\Big|_{V,n} = \frac{nR}{V}, \qquad \frac{\partial T}{\partial V}\Big|_{p,n} = \frac{p}{nR}, \qquad \frac{\partial V}{\partial p}\Big|_{T,n} = -\frac{nRT}{p^2}.$$
 (A.17)

et donc

$$\frac{\partial p}{\partial T}\Big|_{V,n} \times \frac{\partial T}{\partial V}\Big|_{p,n} \times \frac{\partial V}{\partial p}\Big|_{T,n} = -\frac{nR \times p \times nRT}{V \times nR \times p^2} = -\frac{nRT}{pV} = -1.$$
(A.18)

# A.2 La formule de Stirling

La formule de Stirling donne un équivalent de N! et de  $\ln(N!)$  quand N est grand.

Encadré A.2: La formule de Stirling

Asymptotiquement, pour N grand, on a

$$N! \sim \sqrt{2\pi N} N^N e^{-N},\tag{A.19}$$

et donc

$$\ln(N!) \sim N \ln N - N. \tag{A.20}$$

Remarques :

• Cette formule est due à James Stirling, mathématicien écossais du XVIII<sup>e</sup> siècle, qui n'a rien à voir avec Robert Stirling, écossais lui aussi, et inventeur du « moteur de Stirling » au XIX<sup>e</sup> siècle.)

- On obtient (A.20) en prenant le logarithme de (A.19) et en négligeant le terme  $\ln \sqrt{2\pi N}$ . Ce terme est effectivement négligeable : pour  $N = 10^{20}$ , on a  $N \ln N \approx 46 \, 10^{20}$  et  $\ln \sqrt{2\pi N} \approx 24$ .
- Les approximations (A.19) et (A.20) sont très bonnes :

N	N!	$\sqrt{2\pi N}N^Ne^{-N}$	$\ln(N!)$	$N \ln N - N$
10	$3,62910^{6}$	$3,\!59910^6$	$15,\!10$	$13,\!03$
100	$9,333  10^{157}$	$9,32510^{157}$	36 <mark>3,7</mark>	360,5
1000	$4,0239  10^{2567}$	$4,023510^{2567}$	5912	59 <mark>08</mark>
1000000	$8,263932  10^{5  565  708}$	$8,263931  10^{5  565  708}$	$1,281552  10^7$	$1,281551$ $10^7$

Voici un argument rapide permettant d'obtenir (A.20). (Obtenir (A.19) demanderait un peu plus de travail...)

$$\ln(N!) = \ln\left(N \times (N-1) \times (N-2) \times \dots \times (N-[N-1])\right)$$
  
= ln N + ln(N - 1) + ln(N - 2) + \dots + ln(N - [N - 1]).

En utilisant  $\ln(N-k) = \ln N + \ln \left(1 - \frac{k}{N}\right)$ , on a

$$\ln(N!) = N \ln N + \left[ \ln \left( 1 - \frac{1}{N} \right) + \ln \left( 1 - \frac{2}{N} \right) + \dots + \ln \left( 1 - \frac{N-1}{N} \right) \right]$$
$$\approx N \ln N + N \int_0^1 \mathrm{d}x \, \ln(1-x)$$

où l'on a reconnu dans la somme entre crochets l'approximation habituelle d'une intégrale par une somme discrète prise sur un grand nombre de valeurs très rapprochées. Le calcul de l'intégrale donne le résultat.

# A.3 Largeur d'une distribution gaussienne

Une variable aléatoire continue X est gaussienne si sa densité  $\rho_X(x)$  est de la forme

$$\rho_X(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}\right).$$
(A.21)

Pour deux paramètres m et  $\sigma > 0$ . On vérifie alors que m est la moyenne et  $\sigma$  l'écart-type de X.

$$\langle X \rangle = m,$$
  $\operatorname{Var}(X) = \sigma^2,$   $\Delta_X = \sigma.$  (A.22)

La valeur de X fluctue dans un intervalle centré autour de  $\langle X \rangle$  et d'une largeur typique donnée par l'écart-type  $\Delta_X$ . Pour mieux comprendre ce que signifie cette « largeur typique », on peut calculer la probabilité que la valeur de X soit comprise dans un intervalle centré sur la valeur moyenne et de demi largeur  $n\Delta_X$  pour différents choix de n. On trouve

$$\operatorname{Proba}(|X - \langle X \rangle| \le n\Delta_X) = \operatorname{Proba}(X \in [\langle X \rangle - n\Delta_X, \langle X \rangle + n\Delta_X)$$
$$= \int_{\langle X \rangle - n\Delta_X}^{\langle X \rangle + n\Delta_X} \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta_X^2}} \exp\left(-\frac{(x - \langle X \rangle)^2}{2\Delta_X^2}\right) \, \mathrm{d}x.$$
(A.23)
$$= \int_{-n}^{n} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) \, \mathrm{d}u,$$

où l'on a fait le changement de variable  $x = \langle X \rangle + u \Delta_X$  pour obtenir la dernière expression. Numériquement, on obtient

$$\operatorname{Proba}(|X - \langle X \rangle| < \Delta_X) = 68,3\% \qquad \operatorname{Proba}(|X - \langle X \rangle| < 2\Delta_X) = 95,4\%$$
  
$$\operatorname{Proba}(|X - \langle X \rangle| < 3\Delta_X) = 99,7\% \qquad \operatorname{Proba}(|X - \langle X \rangle| < 6\Delta_X) = 99,9999998\%$$
(A.24)

La probabilité que X dévie de sa valeur moyenne de plus de  $n \times \Delta_X$  est 1 moins la valeur donnée dans le tableau. On voit qu'il y a une probabilité de 0,0000000002 que X dévie de la valeur moyenne de plus de 6 écarts types. La probabilité d'une grande déviation, c'est-à-dire grande devant l'écart type, est quasi-nulle pour une distribution gaussienne.